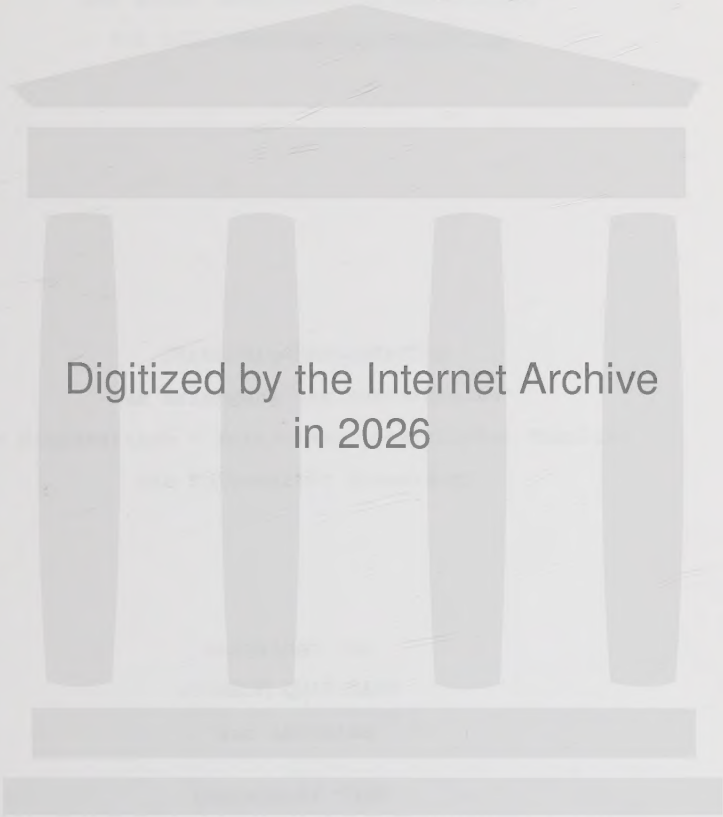
NEUE SYNTHESEN FÜR C-SILYL-ALDEHYDE UND DEREN ANWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON SILICONEOPENTYLHETEROCYCLEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Wilhelm Quittmann
aus Letmathe

Düsseldorf 1983



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543926_0008

NEUE SYNTHESEN FÜR C-SILYL-ALDEHYDE UND DEREN ANWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON SILICONEOPENTYLHETEROCYCLEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
WILHELM QUITTMANN
aus Letmathe

Düsseldorf 1982

1. Berichterstatter : Prof. Dr. L. Birkofer

2. Berichterstatter : Prof. Dr. G. Wulff

Tag der mündl. Prüfung: 14.6.1983

Meinen Eltern ,

in Dankbarkeit gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
Einleitung		1
Theoretischer Teil		4
I.	Synthese silylierter Acetaldehyde und deren Vorstufen	4
I.1.	Chemie der ß-Carbonylsilane	4
I.2.	Oxidation von 2-Hydroxyethylsilanen	8
I.3.	Synthese und Umlagerung von 2-Tri-n-propylsilylacetaldehyd (6)	11
I.4.	Synthese der Vorstufen	16
II.	Silylierte Propionaldehyde	24
II.1.	Synthese ß-silylsubstituierter Propionaldehyde	24
II.2.	Synthese von 3-(Triphenylsilyl)-propionaldehyd (27)	29
II.3.	Synthese von Derivaten des 3-(Trimethylsilyl)propionaldehydes (21)	33
III.	Heterocyclensynthesen aus den Aldehydderivaten	42
III.1.	Die Bedeutung des ß-Effektes bei den Heterocyclensynthesen	42
III.2.	Darstellung von 2-Phenyl-5[(trimethylsilyl)-methyl]-1.3-thiazol (41)	44
III.3.	Synthese des 5-Amino-1-phenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]-1.2.3-triazol (44)	49
III.4.	Heterocyclen durch Additionsreaktionen an [(Trimethylsilyl)methyl]-enamine	53

III.4.1. (2+2)-Additionen an Enamin 35 und 36 Synthese der 1.1-Thietandioxide (48 und 49) 54

III.4.2. 4-[(Trimethylsilyl)methyl]-2H-thiet-1.1-dioxid (51) durch Cope-Eliminierung 57

III.4.3. Versuch einer [(Trimethylsilyl)methyl]-cyclobutensynthese mittels einer (2+2)-Addition 60

III.4.4. (2+2)-Addition von Acrylsäure-methylester an das Enamin 35 68

III.4.5. 1,3 dipolare Addition von Phenylazid an ein Siliconeopentylenamin 72

III.4.6. (2+4)-Addition an Siliconeopentyl-enamine, 2-Methylchinoxalin-1.4-dioxid (59a) 78

III.4.7. Reaktion von 3.6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin mit dem Siliconeopentyl-enamin 35 81

III.4.8. "Inverse" Diels-Alder-Reaktion des Silicone-opentylenamins 35 mit Acrolein 84

III.4.9. Synthese und Umsetzung eines Siliconeo-pentylenolethers mit Hexachlorcyclo-pentadien zu 70 (4+2)-Addition 87

III.5. Heterocyclen durch elektrophilen Angriff an das C-2-Atom der Trimethylsilyl-methylenamine 94

III.5.1. 5-Hydroxy-2-N-morpholino-3-[(trimethyl-silyl)methyl]-2,3-dihydrobenzo[b]furan (71) 94

III.5.2. Eliminierung von Morpholin aus dem 5-Hydroxy-2-N-morpholino-3-[(trimethylsilyl)methyl]-2,3-dihydrobenzo[b]furan (71) unter Entsilylierung 98

III.5.3. Darstellung des 4-[(Trimethylsilyl)methyl]-trithions (75) durch elektrophile Addition von Schwefelkohlenstoff an das 1-N,N-Dimethyl-3-(trimethylsilyl)propen (1) (35) 102

III.5.4. Alkylierung des C-2-Atoms eines Siliconeopentylenamins 37 mit Phenacylbromid; 3-Benzoyl-2-[(trimethylsilyl)methyl]propionaldehyd (76) 104

III.5.5. 1,2-Diphenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyrrol (77) 106

III.6. Heterocyclen durch pericyclische Reaktionen 108

III.6.1. 3-[(Trimethylsilyl)methyl]indol (78) 108

III.6.2. 1-Formyl-5-[(trimethylsilyl)ethyl]-4-[(trimethylsilyl)methyl]-4,5-dihydropyrazol (79) 110

Experimenteller Teil 114

Zusammenfassung 165

Literaturverzeichnis 172

EINLEITUNG

Ein großer Teil der Übersichtsarbeiten der siliciumorganischen Chemie der letzten Jahre[1-4] hebt die Bedeutung einfacher, silylierter*) organischer Verbindungen als wichtige Synthesebausteine in der präparativen organischen Chemie hervor.

Um nur eine Auswahl der prägnantesten Vertreter zu treffen, seien die silylierten Acetylene[5-13], Alkene[3,14-16] und insbesondere die Allylsilane[17-27] genannt, die gerade bei den in den letzten Jahren aktuell gewordenen Prostaglandinsynthesen[28] sich als wertvolle Hilfsmittel erwiesen haben.

Auch Cyanotrimethylsilan[1,29-31], Jodotrimethylsilan[32-36], Azidotrimethylsilan[37-40] und Methylthiotrimethylsilan[41] sind Reagentien, die organisch chemische Präparationen erleichtern oder gar erst ermöglichen.

Aber die Palette der genannten Verbindungen ist noch um etliche Substanzen, vor allem auch Ø-silylierter Verbindungen zu erweitern[2,4].

Bei der Vielzahl dieser reaktiven silylierten Vorstufen scheint es auf den ersten Blick erstaunlich, daß silylierte Aldehyde - bis auf eine parallel zur Anfertigung dieser Arbeit erschienene Publikation[44] - noch keinen Eingang in die präparative organische

---

*) "silyliert" bedeutet im folgenden ein mit einer R_3Si-Gruppe versehenes Molekül.

Chemie gefunden haben, wo doch gerade Aldehyde und deren Kondensationsprodukte[42] mit zu den reaktivsten und präparativ bedeutsamsten Verbindungen der organischen Chemie zu zählen sind.

Betrachtet man aber die Chemie C-silylierter Aldehyde eingehender, so stellt man fest, daß silylierte Formaldehyde des Typs (1):

(1)

bis dato unbekannt sind, in analysenreiner Form nur ein silylierter Acetaldehyd[43] (2)

(2)

charakterisiert ist, und erst im Jahre 1981[44] der erste stabile Trialkylsilylacetaldehyd spektroskopisch identifiziert und als Vinylkationenäquivalent präparativ eingesetzt wurde.

Gründe für diese wenig entwickelte α-Silylaldehydchemie sind sicher in der besonderen thermischen Instabilität und hohen Reaktivität gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen zu suchen, die ausgesuchte Präparationen dieser Verbindungsklasse voraussetzt.

Hingegen existieren schon eine Reihe von Synthesen des homologen 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyds[45-48] (21),

$Me_3Si\,CH_2CH_2CHO$
(21)

der auch weitaus stabiler ist als die zitierten α-Silylaldehyde. An Derivaten dieses Aldehyds 21 ist nur das zu seiner Charakterisierung benutzte 2,4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt worden[46]. Höhere Homologe dieser silylierten Aldehyde (wie z.B. 4-(Trimethylsilyl)butyraldehyd[46]) sind zwar bekannt, besitzen aber für die Aufgabenstellung dieser Arbeit nur geringes Interesse, weil sie keine Vorstufen zu "Siliconeopentyl"-Heterocyclen*) sind. Denn Aufgabenstellung dieser Arbeit war es, Synthesen für Trialkylsilylacetaldehyde und deren Vorstufen auszuarbeiten. Zwei weitere Hauptpunkte bilden neue, vereinfachte Synthesen für silylierte Propionaldehyde und die Verwendung von Derivaten dieser Aldehyde für den Aufbau von Siliconeopentylheterocyclen. Dabei werden Analogien und auch Abweichungen zur Chemie entsprechender Kohlenstoffanaloga festgestellt und diskutiert.

---

*) "Siliconeopentylgruppe" bedeutet im folgenden eine Trimethylsilylmethylgruppe = $(CH_3)_3Si-CH_2-$.

THEORETISCHER TEIL

I. Synthese silylierter Acetaldehyde und deren Vorstufen

I.1. Chemie der ß-Carbonylsilane

Zur Erläuterung der Bedeutung der Synthese von (Tri-n-propylsilyl)acetaldehyd und zum Verständnis der von uns gewählten Darstellungsmethode sei kurz die Chemie und Geschichte der ß-Carbonylsilane aufgezeigt.

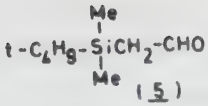
ß-Triorganylsilylacetaldehyde galten bis 1963[43] als unbekannt, und zu diesem Zeitpunkt wurde auch nur ein einziger, der (Triphenylsilyl)-acetaldehyd (2)

$$(C_6H_5)_3SiCH_2CHO$$
(2)

hergestellt[43]. Die einzige Reaktion, die man mit ihm ausführte, war die Reduktion mit Lithiumalanat zum entsprechenden Alkohol[43].

Bis zum Jahre 1976[49] blieb die Chemie dieser Aldehyde unbearbeitet, die damaligen Ergebnisse waren auch nur einige in Gemischen mit Isomeren angereicherte unbeständige Vertreter, die aber spektroskopisch vermessen werden konnten[49].

Erst während der Anfertigung dieser Arbeit wurde parallel ein erster stabiler Trialkylsilylacetaldehyd (5) veröffentlicht



(5)

Lit.:44

und auf seine präparative Verwendbarkeit als reaktive Vorstufe hingewiesen[44], während wir gleichzeitig (Tri-n-propylsilyl)acetaldehyd (6) herstellen und charakterisieren konnten.

(6)

Die Tatsache, daß sich die Chemie dieser Triorganylsilylacetaldehyde erst in jüngster Zeit entwickelt hat ist um so erstaunlicher, da das ß-Silylketon (7)

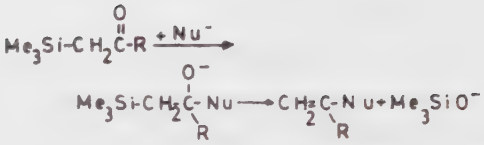
(7)

Lit.:51

schon seit 1952 bekannt war, und in der Folgezeit noch etliche Ketone ähnlicher Struktur synthetisiert[50] werden konnten.

Zudem hatten Ketone dieser Struktur schon Verwendung in der präparativen organischen Chemie gefunden[52-57]. Insbesondere wurde ihre Eigenschaft als substituiertes Vinylkationenäquivalent zu dienen ausgenutzt, wie an Gleichung 1 demonstriert sei.

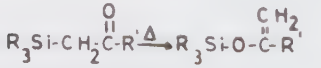
Gl. 1 :



Die Ähnlichkeit der silylierten Aldehyde und Ketone bezüglich der räumlichen und elektronischen Struktur ist so offensichtlich, daß nach dem Grund zu suchen ist, warum sich die Chemie der Trialkylsilylacetaldehyde erst im Jahre 1981 durch P.F. Hudrlik[44)] und unserem Arbeitskreis entwickelte.

Zur Erklärung mögen die folgenden schon bekannten Sachverhalte über ß-Carbonylsilane dienen:

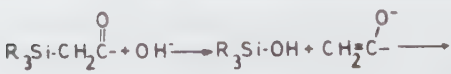
1. Ihre Fähigkeit, thermische Isomerisierungen einzugehen gemäß Gleichung 2 :



Lit.:50,58-61

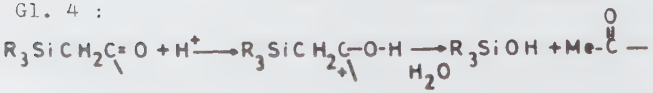
2. Ihre große Reaktivität gegenüber Basen und Säuren entsprechend Gleichung 3 und 4 :

Gl. 3 :



Lit.:62

Gl. 4 :



Die beiden letzten Reaktionen zeigen spezielle Eigenschaften ß-substituierter Silane, die dem in Kapitel III.1. noch ausführlich beschriebenen ß-Effektes zuzuordnen sind. Der "ß-Effekt" beschreibt ganz allgemein die erhöhte Reaktionsbereitschaft und ein spezielles chemisches Verhalten ß-substituierter Siliciumverbindungen.

An zwei Beispielen sei noch gezeigt, daß ß-Carbonylsilane schon mit milden nucleophilen Stoffen wie z.B. Ethanol reagieren (Gl. 5 und 6) :

Gl. 5 :

Lit.:51

Gl. 6 :

Lit.:63

Diese Empfindlichkeit der ß-Carbonylsilane verlangt nach ausgesuchten Synthesemethoden für diese Verbindungsklasse. Trotz dieser gesteigerten Reaktivität gegenüber Säuren und Basen waren ß-Silylketone, ß-Silylcarbonsäureester[63] und ß-Trimethylsilylessigsäure[64] unter schonenden Bedingungen synthetisiert worden.

Ähnlich schonende Synthesebedingungen waren für die Herstellung der Trialkylsilylacetaldehyde bis zum Jahre 1981[44] nicht auffindbar. Darin liegt wohl auch der Grund, daß die Chemie dieser Aldehyde bis dato noch

kaum untersucht ist. Die Synthesemethode, die zum Triphenylsilylacetaldehyd[43] führte (Isomerisierung eines silylierten Epoxids) ist, wie die Autoren schon selbst betonen, nicht zur Synthese von Trialkylsilylacetaldehyden geeignet.

Somit war nach völlig neuen Wegen zu suchen, die die Empfindlichkeit dieser Aldehyde gegenüber Säuren und Basen berücksichtigten.

Die Methode der Wahl war eine Oxidation eines primären Alkohols des Typs 8 zum erwünschten Aldehyd, welche allerdings erst mit einem ausgesuchten Oxidationsmittel gelang.

Gl. 8 :

$$\underset{(8)}{R_3SiCH_2CH_2OH} \xrightarrow{OX.} R_3SiCH_2CHO$$

Klassische Methoden der Aldehydsynthese, welche im sauren oder basischem Milieu stattfinden - wie z.B. eine Oxidation mit Dichromat/Schwefelsäure oder Permanganat/Soda - sind für dieses Syntheseproblem natürlich vollkommen indiskutabel.

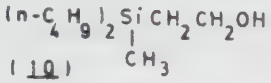
I.2. Oxidation von 2-Hydroxyethylsilanen

Pyridiniumdichromat, $(C_5H_5NH)_2Cr_2O_7$, (9) wird in der Literatur[66] als ein Oxidationsmittel speziell zur Oxidation säureempfindlicher Substanzen beschrieben.

Aber auch dieses Reagenz erwies sich als noch zu

reaktiv, als daß es zur Synthese des gewünschten Acetaldehydes geeignet wäre.

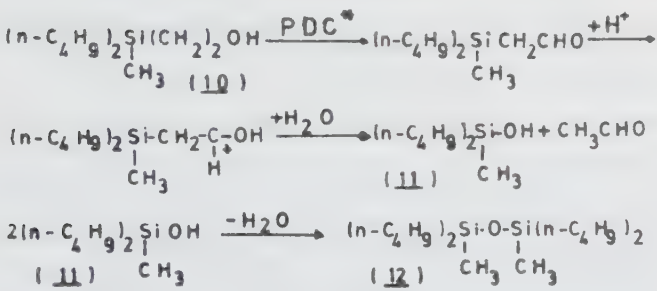
Das von uns erstmalig hergestellte Di-n-butyl-methyl-2-hydroxyethylsilan (10) (s. Seite18)



(10)

unterwarfen wir analog den Bedingungen der in der Literatur[66] angegebenen Oxidationsvorschrift, wobei wir allerdings nur das Siloxan 12 isolieren konnten, das vermutlich durch Kondensation des Silanols 11 entstanden war:

Gl. 9 :



(10)

(11)

(11)

(12)

* PDC = Pyridiniumdichromat (9)

Bei dieser Reaktion (Gl.9) ist allerdings nicht geklärt, ob die Abspaltung des Acetaldehydrestes schon durch das Proton des Pyridiniumions analog (Gl.9)

erfolgte, oder erst bei der in der Präparationsvorschrift geforderten Filtration[66] des Reaktionsgemisches über eine Kieselgelsäule.

Das IR-Spektrum Abb.1, des Reaktionsproduktes zeigte keine Carbonylabsorptionen, sondern nur die typische Bande der Siloxanbindung bei 1065 cm^{-1} und C-H bzw. Si-C-Valenzschwingungen.

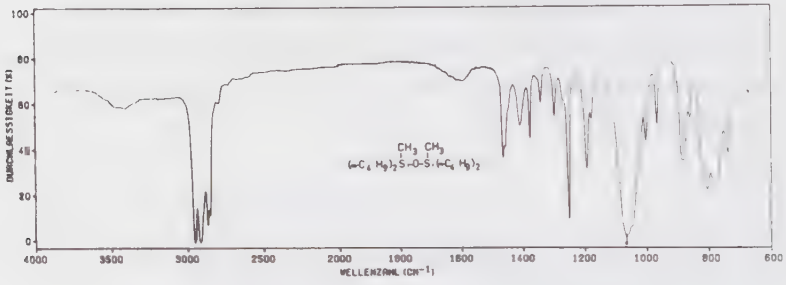


Abb. 1 IR-Spektrum von 12

Auch das ^{13}C-Kernresonanzspektrum (Abb.2) weist nur fünf verschiedene Peaks auf, entsprechend fünf verschiedenen Kohlenstoffatomen des Siloxans. Als weiterer Strukturbeweis ist die Tatsache zu werten, daß das Signal der $Si-CH_3$-Gruppe (Peak 1) nur die halbe Intensität der übrigen Signale aufweist.

Die anderen spektroskopischen Daten (^1H-NMR- und Massen-Spektrum) bestätigen die Siloxanstruktur des Reaktionsproduktes.

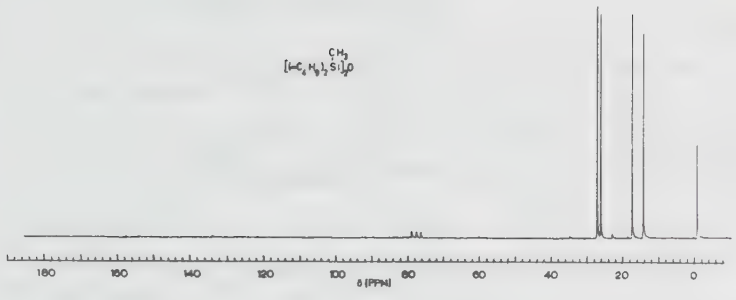
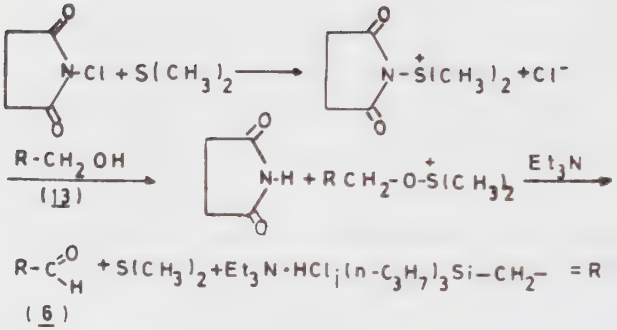


Abb. 2 ^{13}C-NMR-Spektrum von 12

I.3. Synthese und Umlagerung von 2-Tri-n-propylsilylacetaldehyd (6)

Mit einer ausgesuchten Oxidationsmethode[67], die so modifiziert wurde, daß wir eine vollständige Abwesenheit von Protonen, Laugen und Wasser erreichen konnten, gelang es uns 2-Hydroxyethyl-tri-n-propyl-silan (13) zum entsprechenden Aldehyd (6), dem 2-(Tri-n-propyl)silylacetaldehyd zu oxidieren. Bei dieser Methode wird N-Chlorsuccinimid mit Dimethylsulfid zu N-Succinimiddimethylsulfoniumchlorid umgesetzt. Dieses Reagenz reagiert mit dem zu oxidierenden Alkohol unter Abspaltung von Succinimid zum entsprechenden Sulfoxoniumsalz, aus dem sich in einer Eliminierungsreaktion mit Triethylamin der Aldehyd darstellen läßt (Gl.10).

Gl. 10 :

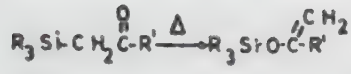


Der so gewonnene Aldehyd 6 ist eine unter schonenden Bedingungen destillierbare, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Das IR-Spektrum zeigt hier eine deutliche Carbonylgruppenabsorption bei 1705 cm^{-1}; (Carbonylabsorption von Ph_3Si-CH_2-CHO = 1700 cm^{-1}, Lit.:43).

Alle anderen spektroskopischen Daten und die Elementaranalyse bestätigen die vorgeschlagene Struktur von 6. Auch der klassische Aldehydnachweis mit Fuchsinschwefligersäure verlief positiv.

Die thermische Isomerisierung der analogen ß-Ketosilane (14) zu den Enolsilylethern (15) ist schon seit 1967[11] bekannt, und bei einigen dieser Substanzen wurden sogar die Aktivierungsenthalpien und -entropien bestimmt[60,61], die die Umlagerung erfordert.

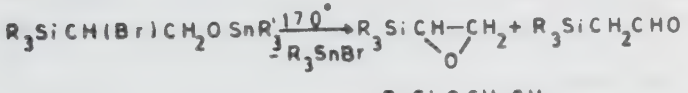
Gl. 11 :



(14) (15)

Der Mechanismus dieser Reaktion ist gut untersucht. Im Sinne der Orbitalsymmetrielehre konzertierter Reaktionen von Woodward und Hoffmann[60,68] handelt es sich um eine 1,3-superfaciale Siliciumwanderung. An den entsprechenden Aldehyden ist diese Isomerisierung natürlich noch nicht durchgeführt worden. Allerdings wurden bei einer Pyrolysereaktion[49] von α-Brom-ß-Silylstannylethern, die der Darstellung von Trimethyl- bzw. Triethylsilylacetaldehyd dienen sollte neben den Aldehyden Enolsilylether und andere Verbindungen gefunden, die sich aber nicht auftrennen ließen (Gl.12).

Gl. 12 :



Lit.:49

Es lag daher nahe, auch den von uns synthetisierten Aldehyd 6 einer thermischen Isomerisierungsreaktion zu unterwerfen, die NMR-spektroskopisch verfolgt wurde. Die Ergebnisse sind - wie im folgenden gezeigt wird - denen der Ketonisomerisierung (Gl.11) analog.

Der silylierte Acetaldehyd 6 wurde in einem hochsiedenden NMR-Standardreagenz (Cyclosilan-d_{18} *) über

---

*) = 1,1,3,3,5,5-Hexakis(trideuteromethyl)-1,3,5-trisilacyclohexan ; Lit.:69

mehrere Stunden im Magnetfeld des Kernresonanzspektrometers auf 180° C erhitzt. Dabei lagerte er sich mit einer Halbwertszeit von etwa 3h in den Tri-n-propylsilylvinylether(16) um, gemäß Gl. 13.

Gl. 13 :

$$(n\text{-}C_3H_7)_3SiCH_2CHO \xrightarrow[180°]{t_{1/2}\sim 3h} (n\text{-}C_3H_7)_3SiOCH{=}CH_2$$
$$(6) \qquad\qquad (16)$$

Die Abbildung der Spektren (Abb.3) zeigen als unterstes Spektrum die Peaks der Protonen des Aldehydes 6, der Ausgangssubstanz. Die "Acetaldehydgruppe" bildet ein A_2X-System, bei dem das Aldehydgruppenproton als Triplett bei 9,69 ppm (i.$CDCl_3$ gemessen) erscheint. Die Methylengruppe bildet durch Kopplung mit dem Aldehydproton ein Dublett aus (2,28 ppm i.$CDCl_3$). Die Signale der Propylgruppe erscheinen als drei Multipletts. Nach einstündigem Erhitzen auf 180° C tauchen die ersten Signale des Enolethers 16 auf (Peaks der Vinylprotonen werden sichtbar). Nach etwa 3,25h sind die Peakintensitäten der Aldehydgruppe um etwa die Hälfte reduziert, während das AMX-Kopplungsmuster der Vinylprotonen deutlicher zu erkennen ist. Nach 18h ist kein Aldehydprotonensignal mehr festzustellen.

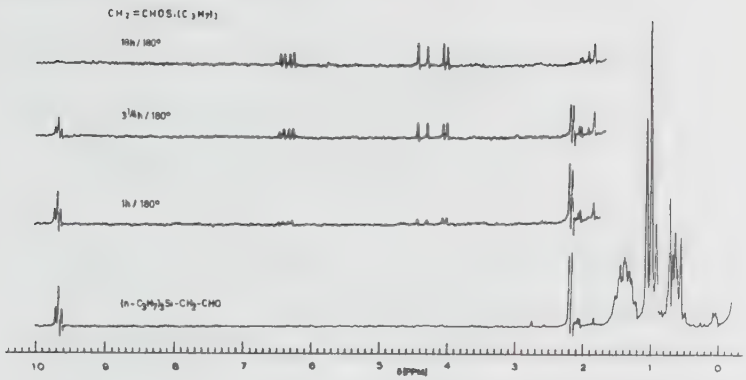


Abb. 3 Isomerisierung von 6 zu 16 bei 180° C

Da wir das Thermolyseprodukt des Aldehydes 6 nur durch ^{1}H-NMR-Spektren charakterisiert haben, sei das ganze Protonenresonanzspektrum des Enolsilylethers 16 in Abbildung 4 noch einmal vollständig dargestellt.

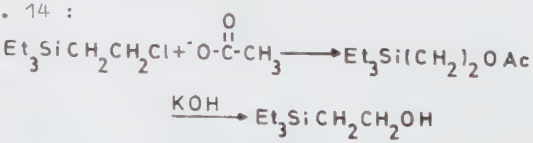
Abb. 4 ^{1}H-NMR-Spektrum von (16)

Die Signale der Vinylgruppe sind um den Faktor 10 gedehnt und lassen das Kopplungsmuster AMX erkennen. Das X-Proton koppelt mit dem M-Proton mit einer für transständige Protonen an Enolethern typischen Wert für J = 13,6 Hz; die erwartungsgemäß kleinere cis-Kopplung von J = 5,8 Hz zeigt die Kopplung zwischen A- und X-Proton an. Die Peaks der Propylgruppen treten im Bereich aliphatisch gebundener Protonen zwischen 0,61 und 1,36 ppm mit entsprechend größerer Intensität auf.

I.4. Synthese der Vorstufen

Die zu den Oxidationsversuchen verwandten Alkohole (10) und (13) sind zwar bis dato in der Literatur noch nicht beschrieben, aber es sind schon vier Methoden bekannt, um die Struktureinheit $Si-CH_2-CH_2-OH$ zu synthetisieren, die durch nachstehende Formelschemata skizziert seien.

Gl. 14 :



Gesamtausbeute: 13,5% Lit.:70

Die erste Reaktion in der obigen Gleichung liefert wegen des noch zu beschreibenden ß-Effektes[71] (s.III.1.) nur geringe Ausbeuten.

Auch die Hydroborierung von Vinylsilanen - eine sonst bequeme Methode zur Synthese von Alkoholen - bringt für unsere Zwecke nur unbefriedigende Ergeb-

nisse, da man stets Gemische von α- und ß-Hydroxyethylsilanen erhält.

Gl. 15 :

$$Me_3SiCH{=}CH_2 \xrightarrow{1.\,BH_3\ /\ 2.\,H_2O_2\,u.\,OH^-} Me_3SiCH_2CH_2OH + Me_3Si\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

Lit.:72,73

Auch zahlreiche eigene Versuche mit sterisch anspruchsvollen Boranen (Dicyclohexylboran, Borabicyclononan und Diisoamylboran) an den entsprechenden Vinylsilanen 17 und 18

$$(n\text{-}C_3H_7)_3SiCH{=}CH_2 \quad (17) \qquad (n\text{-}C_4H_9)_2\underset{CH_3}{\underset{|}{Si}}CH{=}CH_2 \quad (18)$$

brachten keine verwertbaren Ergebnisse.

Eine Hydroxymercurierung gemäß Gl. 16 ist beim Trimethylvinylsilan durchgeführt worden[74], lieferte aber bei unseren Vinylsilanen nur äußerst geringe Ausbeuten. Gegenüber einer Hydrozirkonierungsreaktion erwiesen sich die Silane als inert.

Gl. 16 :

$$Me_3SiCH{=}CH_2 + HgAc_2 + OH^- \longrightarrow Me_3Si\text{-}\underset{HgAc}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_2OH$$

$$\xrightarrow[2.\,Na\text{-}Hg]{1.\,Cl^-} Me_3SiCH_2CH_2OH$$

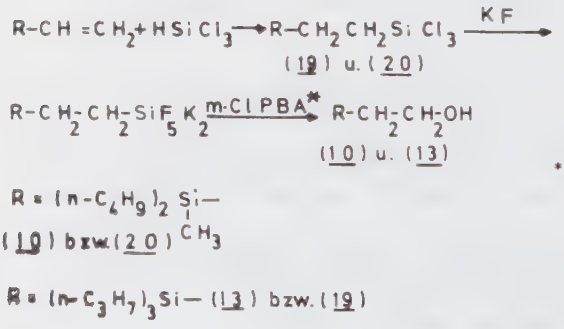
Lit.:74

Auch die Reduktion von silylierten Epoxiden mit Li-

Alanat liefert isomere α- und ß-Hydroxysilane, wie am Beispiel des Triphenylsilylethylenoxids gezeigt wurde[43].

Etwa gleichzeitig, als sich bei uns die Problemstellung der Synthese der Silylethanole ergab, wurde eine neue Methode[75] zur Darstellung primärer Alkohole aus Alkenen veröffentlicht. Bei dieser Methode wird ein Alken mittels Trichlorsilan hydrosilyliert. Das so gewonnene Trichlorsilan wird mittels Kaliumfluorid in eine hexakoordinierte Siliciumverbindung überführt. Mit m-Chlorperbenzoesäure gelingt die oxidative Spaltung der Si-C-Bindung zum entsprechenden Alkohol (Gl.17).

Gl. 17 :



Diese Reaktion ist nach unserem Wissen noch nicht zur Darstellung von Silylethanolen benutzt worden.

Sie liefert aber bei analoger Ausführung zur Literatur[75] die Alkohole 10 und 13 in guten Ausbeuten. Der erste Schritt der Gleichung 17, die Hydrosilylierung der Vinylsilane 17 und 18 mit Trichlorsilan zu den Trichlorsilylethylsilanen 19 und 20

$(n\text{-}C_3H_7)_3SiCH_2CH_2SiCl_3$; $(n\text{-}C_4H_9)_2Si(CH_3)CH_2CH_2SiCl_3$

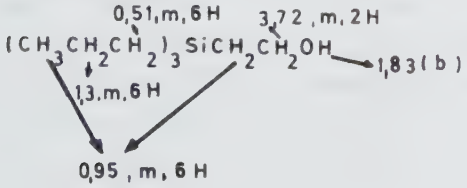
(19) (20)

ist bis dato ebenfalls noch nicht publiziert worden, wohl aber Hydrosilylierungen chlorierter Vinylsilane des Typs:

$R_xCl_{3-x}SiCH=CH_2$ Übersichtsartikel Hydrosilylierungen Lit.:76

Erst während der Anfertigung dieser Arbeit wurde eine Umsetzung von Chlorsilanen mit Trimethylvinylsilan beschrieben[77]. Wie wir benutzten die Autoren als Hydrosilylierungskatalysator das nunmehr klassische "Speyer-Reagenz", die Hexachloroplatinsäure, und erhielten auch vergleichbare Ausbeuten der Trichlorsilane (19) und (20). Diese Verbindungen wurden mittels ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie und anhand ihrer Folgeprodukte - der Silylethanole - und durch Elementaranalyse identifiziert.

Abbildung 5 (S.20) zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(Tri-n-propylsilyl)ethanols (13), welches im folgenden diskutiert sei:



Das Spektrum läßt nur die Signale aliphatischer Protonen und das einer OH-Gruppe erkennen. Das Signal des OH-Protons erscheint breit bei 1,83 ppm, und die der OH-Gruppe benachbarte CH_2-Gruppe ist als Multiplett deutlich zum Tieffeldbereich (3,72 ppm) verschoben. Die Signale der übrigen Protonen sind nach obiger Graphik zuzuordnen. Die Integration der Peaks liefert Ergebnisse, die mit dem Strukturvorschlag für 13 übereinstimmen.

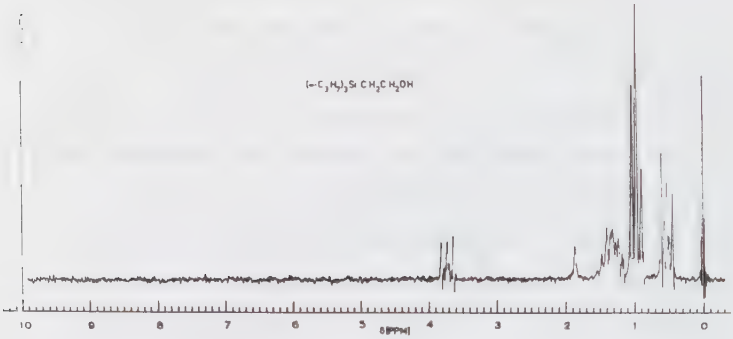
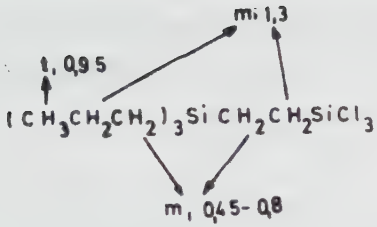


Abb. 5 ^{1}H-NMR-Spektrum von 13 i.$CDCl_3$

Auch das ^{1}H-NMR-Spektrum des [2-(Tri-n-propylsilyl)ethyl]-trichlorsilan (19) bestätigt die von uns vorgeschlagene Struktur von 19 und zeigt, daß die Additionsrichtung der Hydrosilylierung so stattgefunden haben muß, wie in Gleichung 17 dargestellt.



(19)

Das Spektrum (Abb.6) zeigt ebenfalls nur Signale von Protonen im aliphatischen Bereich, die entsprechend der obigen Graphik zugeordnet werden können.

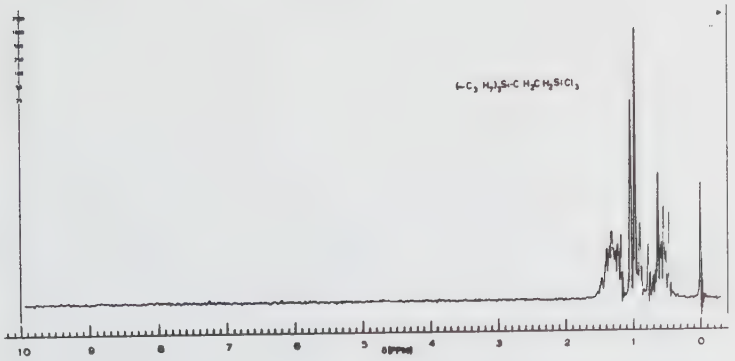
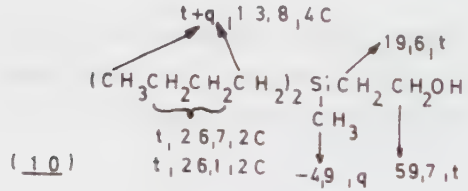


Abb. 6 ^{1}H-NMR-Spektrum von 19 i.$CDCl_3$

Da die ^{1}H-NMR-Spektren der isomeren Verbindungen, des [2-(Di-n-butyl)methylsilyl]ethanols (10) und des 2-[(Di-n-butyl)methylsilyl]ethyltrichlorsilans (20), wegen des größeren Spinsystems der Butylgruppe noch komplexer sind als die Spektren der zuletzt zitierten Verbindun-

gen 13 und 19, wurden zusätzlich noch die ^{13}C-NMR-Spektren der entsprechenden Substanzen aufgenommen. Außerdem liefern die "OFF-Resonanz-Spektren zusätzliche Informationen. Abbildung 7 zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung 10, deren Peakzuordnungen aus der folgenden Graphik zu entnehmen sind:



(10)

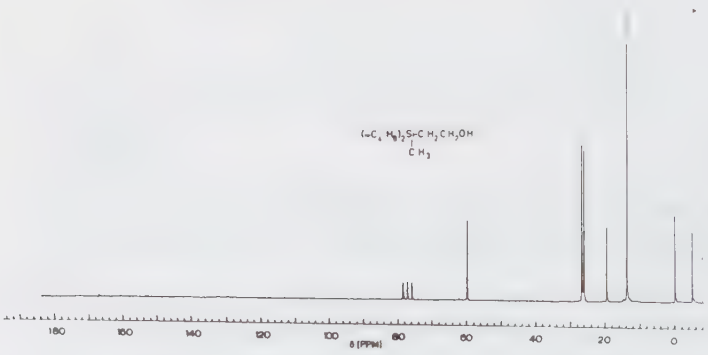
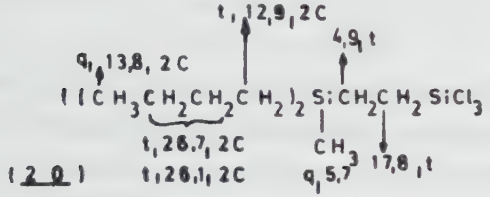


Abb. 7

^{13}C-NMR-Spektrum des 2-[(Di-n-butyl)methylsilyl]ethanol

Auch das ^{13}C-Spektrum der zugehörigen Trichlorsilylverbindung 20 liefert zusammen mit dem OFF-Resonanz-Spektrum eine Bestätigung der vorgeschlagenen Struktur von 20. Nachstehende Graphik gibt die Zuordnungen der Peaks wieder:



II. Silylierte Propionaldehyde

II.1. Synthese ß-silylsubstituierter Propionaldehyde

Ein in 3-Stellung substituierter Propionaldehyd 21

$$(CH_3)_3Si\,C\,H_2C\,H_2CHO$$
(21)

ist schon seit Beginn der fünfziger Jahre bekannt, und war damals durch eine Oxosynthese zugänglich geworden[46]. Auch in der Folgezeit erschienen noch einige weitere Syntheseverfahren[45,47,48], die entweder die Verwendung von Lithiumsuspension erforderten aber nur 24 % Ausbeute an Aldehyd erbrachten[48], oder eine apparativ aufwendige Gasphasendehydrierung von 3-(Trimethylsilyl)-propan-1-ol beinhalteten.

Als präparativ wesentlich einfachere Alternative konnten wir 21 durch Hydrosilylierung käuflich erwerbbarer Acroleinacetale gewinnen, gemäß Gl. 18:

$$Me_3SiH + CH_2{=}CH\,CH(OR)_2 \xrightarrow[H_2PtCl_6]{} Me_3Si(CH_2)_2CH(OR)_2$$

R = CH_3- (22)

R = C_2H_5- (23)

Die silylierten Propionacetale sind - wie im folgenden gezeigt wird - zu silylierten Propionaldehyden hydrolysierbar. Die Hydrosilylierungsreaktion von Acroleinacetalen ist auch auf höhere Homologe des Trimethylsilans übertragbar, wie wir am Bei-

spiel des Tri-n-propylsilans zeigen konnten. Aus diesem Silan läßt sich nach Gleichung 18 3-(Tri-n-propylsilyl) propionaldehyddiethylacetal (24) bequem gewinnen.

Hydrosilylierungen mit Trimethylsilan sind - bis auf wenige Ausnahmen abgesehen[77] - bisher kaum publiziert worden. Dies hat vermutlich seine Ursache darin, daß es sich bei diesem Stoff um ein Gas handelt (Kp. 10° C). Ein zweiter Grund dürfte sein, daß es weniger reaktiv als Halogensilane ist. Hydrosilylierungen zur Einführung des Trimethylsilylrestes wurden bisher fast ausschließlich über die reaktiven Methylchlorsilane Me_2SiHCl und $MeSiCl_2H$ ausgeführt, wobei man die Halogenatome in einer Folgereaktion mittels eines Grignardreagenz gegen Kohlenwasserstoffreste austauschte[76]. Halogensilane haben aber die Eigenschaft Ether zu spalten, z.B.:

Gl. 19 :

$$R\text{-}O\text{-}R + Me_3SiJ \longrightarrow R\text{-}O\text{-}SiMe_3 + RJ$$ Lit.:78

Zur Etherspaltung siehe auch Lit.:79

Da die Acetale 22, 23 und 24 strukturell mit den Ethern verwandt sind, sind Alkylsilane die einzigen Silane, um Acetale hydrosilylieren zu können.

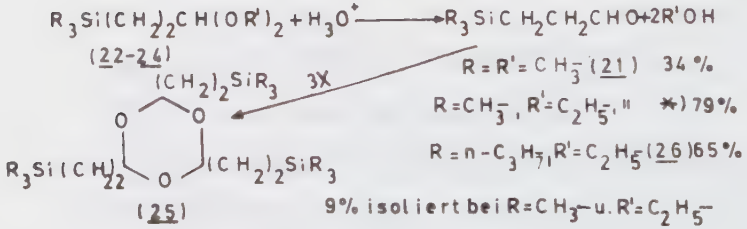
Die Hydrosilylierung mit dem Gas Trimethylsilan ist praktisch gut durchführbar, wenn man in Trockeneis gekühlten Autoklaven arbeitet. Eine Ether- bzw. Acetalspaltung tritt dabei nicht auf. Man erhält mit diesem Verfahren Ausbeuten bis zu 85 %.

Die hydrolytische Spaltung der Acetale 22 und 23 wurde, da 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd (21) für uns eine

Ausgangssubstanz darstellte, optimiert.

Dabei zeigte sich, daß die höchsten Ausbeuten dann zu erzielen sind, wenn man ein Detergenz als Lösungsvermittler zwischen organischer Phase und wässeriger Säure einsetzt. Außerdem steigt die Hydrolysegeschwindigkeit um den Faktor 7,3 bei Übergang vom Dimethyl- zu dem entsprechenden Diethylacetal 23 und 24, so daß nachgewiesene Nebenreaktionen wie die Trioxanbildung 25 und eine sauer katalysierte Aldolkondensation bei Einsatz der Diethylacetale minimalisiert werden konnten (Gl.20). (Zur allgemeinen Kinetik der Acetalhydrolyse siehe Lit.:80)

Gl. 20 :



*) Angegeben sind die Ausbeuten an isoliertem Aldehyd

Die Acetale 22 - 24 und die Aldehyde 21 und 26 sowie das Trioxan 25 wurden durch Elementaranalyse Massen-, IR- und NMR-spektroskopische Methoden in ihrer vorgeschlagenen Struktur bestätigt.

Außerdem kann als Strukturbeweis für 3-(Trimethylsilyl)-propionaldehyd die Tatsache gewertet werden, daß von ihm etliche Derivate, wie das Oxim 31, das Phenylhydrazon 32 u.a. Derivate (siehe Kapitel II.3.) alle die vorgeschlagene Struktur von 21 bestätigen.

Als Beispiel der Strukturidentifizierung sei das ^{1}H-NMR-Spektrum des hydrosilylierten Acetals 22 diskutiert, da es von allen hydrosilylierten Acetalen die einfachste Struktur aufweist:

AA' BB' X

$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH(OCH_3)_2$

(22)

Das Spektrum in der Abbildung 8 entspricht dem oben angegebenen Spinsystem, eine Tatsache, die auch beweist, daß die Trimethylsilylgruppe bei der Hydrosilylierung in ß-Stellung zur Acetalgruppe eintritt.

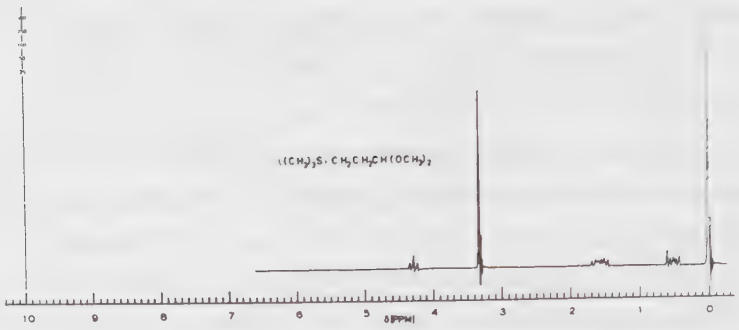


Abb. 8 ^{1}H-NMR-Spektrum von 22 i.$CDCl_3$

Der Protonenpeak der Silylgruppe fällt mit dem TMS-Signal zusammen, bei 0,5 ppm erscheint das Multiplett der dem Si-Atom benachbarten Methylengruppe, dann mit zunehmender Elektronenentschirmung bei 1,57 ppm das Signal der mittleren Methylengruppe. Die Methoxyprotonen erzeugen ein Singulett bei 3,3 ppm. Das Triplett der Acetalgruppe erscheint erwartungsgemäß bei 4,3 ppm.

Auch das Trioxan des Aldehydes 21 beweist durch seine aus ^{13}C-NMR-Spektren abgeleitete Struktur indirekt die Struktur des Aldehydes. Im nicht gekoppelten Spektrum (Abb.9) erscheint der Peak der Trimethylsilylgruppe mit -1,78 ppm hochfeldverschoben zu TMS. Die der Trimethylsilylgruppe benachbarte Methylengruppe erscheint bei 10,01 ppm und tritt im OFF-Resonanz-Spektrum als Triplett auf, ebenso wie die folgende Methylengruppe (28,99 ppm) als Triplett erscheint. Der im Trioxanring gebundene Kohlenstoff (103,14 ppm) zeigt im

OFF-Resonanz-Spektrum mit einem benachbarten H-Atom ein Dublett.

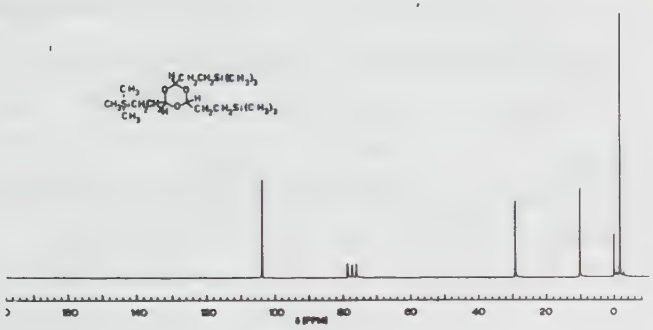


Abb. 9 ^{13}C-NMR-Spektrum des Trioxans 25

II.2. Synthese von 3-(Triphenylsilyl)propionaldehyd (27)

Die Synthese dieses speziellen silylierten Propionaldehydes 27

$$(C_6H_5)_3SiCH_2CH_2CHO$$
(27)

ist nicht nach dem Syntheseschema der Aldehyde 21 und 26 (Gl.18 und 20) auszuführen, und zwar aus zwei Gründen:

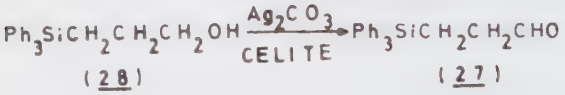
1. Hydrosilylierungen mit Triphenylsilan sind wegen der Reaktionsträgheit dieses Silans in nur mäßigen Ausbeuten durchführbar. Lit.:76

2. Saure Hydrolysen des silylierten Acetals gemäß Gl. 20 hätten eine Spaltung der Silicium-Aromaten-Bindung zur Folge, da diese Bindungen durch manche Lewissäuren, speziell aber durch Protonen gespalten werden. Lit.:81, (Gl.21):

Gl. 21 :

Um diesen Aldehyd 27 zu erhalten, erwies sich die Oxidation des 3-(Triphenylsilyl)propanol (28) als geeignet. Dabei wählten wir eine Oxidationsmethode, die ohne Anwesenheit von Protonen verlief. Die Methode der Wahl war eine Oxidation mit Silbercarbonat auf heterogenem Celitkontakt[82].

Gl. 22 :



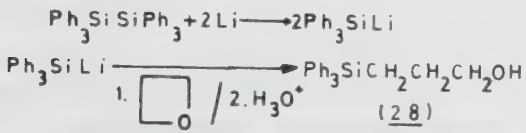
(28) (27)

Mit dieser Reaktion ist der Aldehyd 27 in guten Ausbeuten erhältlich. Alkoholische Lösungen dieses Aldehydes färben Fuchsinschweflige Säure, das IR-Spektrum zeigt die typische Carbonylabsorption bei 1708 cm^{-1}. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt im Tieffeldbereich das Proton der Aldehydgruppe als verbreitertes Singulett bei

9,7 ppm, die aromatischen Protonen als Multiplett bei 7,25 - 7,65 ppm und die aliphatischen Protonen der Methylengruppen als AA' BB' X-Spinsystem bei 2,5 bzw. 1,67 ppm.

Die Ausgangssubstanz, das 3-(Triphenylsilyl)propanol (28) war schon vor unseren Synthesen bekannt und wurde bisher durch Spaltung von Hexaphenyldisilan mit Lithiumsuspension dargestellt. Durch Reaktion der lithiierten Siliciumverbindung mit Oxetan konnte dann der Alkohol 28 erhalten werden:

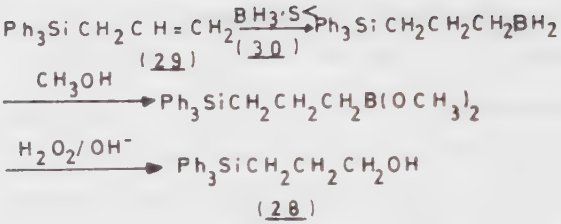
Gl. 23 :



Lit.:83

Eine wesentlich einfachere Darstellung, die das Arbeiten mit Li-Suspension vermeidet und um etliche Reaktionszwischenstufen verkürzt ist, stellt die bislang noch nicht publizierte Hydroborierung von (Triphenyl)allylsilan (29) mit einem käuflichen Boran-Dimethylsulfid-Komplex (30) dar. Die Reaktion Gl. 24 ist ein "Eintopfverfahren", und dadurch besonders einfach.

Gl. 24 :



Bei der Hydroborierung von Allylsilanen treten aber im Gegensatz zur Hydroborierung von Vinylsilanen - wie auch durch Betrachtung der entsprechenden Übergangszustände ableitbar - keine Isomere auf. Der problematische Punkt dieser Hydroborierung bestand allerdings darin, ob die Silicium-Aromatenbindung nicht durch die Lewissäure Boran gespalten werden würde, da Silicium-Phenylbindungsspaltungen durch Aluminiumtrichlorid[84], Quecksilberacetat[85], Eisentrichlorid und anderen Lewissäuren (Lit.-Übersicht 86) bekannt sind.

Diese Hydroborierung mit dem Boran-Dimethylsulfid-Addukt (30) verlief problemlos und erbrachte eine Ausbeute von 89 %. Der Schmelzpunkt ist identisch mit dem in der Literatur angegebenen[83], und das IR-Spektrum zeigt die zu erwartenden Banden der alkoholischen OH-Gruppe (3280 cm^{-1}) und der Si-Aromatenbindung (1429 cm^{-1} und 1105 cm^{-1}).

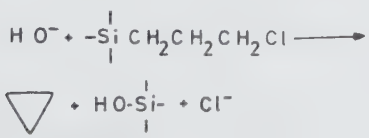
II.3. Synthese von Derivaten des 3-(Trimethylsilyl)-propionaldehydes (21)

An einfachen Derivaten der in 3-Stellung silylierten Propionaldehyde war bislang nur das Kondensationsprodukt des 3-(Trimethylsilyl)propionaldehydes (21) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bekannt[46]. Dieses Derivat ist seit nunmehr 30 Jahren das einzige bekannte, was aber wiederum nicht bedeutet, daß diese einfach strukturierten - in der Regel durch Kondensation mit Basen gewonnenen Produkte (z.B. Oxim, Azin, Hydrazon) - schwer zugänglich seien. Es handelt sich hier um ein wenig beachtetes, bisher nicht bearbeitetes Gebiet der Organosiliciumchemie.

Bei der Diskussion der Chemie der β-silylierten Carbonylverbindungen hatten wir herausgestellt, daß diese mit Basen Fragmentierungsreaktionen eingehen, wie z.B. in Gl. 3 und Gl. 6 beschrieben.

Ähnliche Fragmentierungsreaktionen sind in Einzelfällen auch von γ-substituierten Silanen bekannt, z.B.:

Gl. 25 :



Lit.:87

Die Autoren[87)] betonen aber, daß diese γ-Spaltung langsamer verläuft als die entsprechende ß-Spaltung, die sie unter den Bedingungen einer Titration durchführen.

Die von uns mit verschiedenen Basen (zum Teil im wässerigen Milieu) untersuchten Kondensationsreaktionen lassen jedoch keine Si-C-Spaltungsreaktionen erkennen; die Ausbeuten an Kondensationsprodukten entsprechen denen der Kohlenstoffanaloga. Hierbei wurde auch unter normalen, d.h. in Standardwerken der präparativen organischen Chemie angegebenen Bedingungen verfahren. Die Aldehydderivate stellten wir ausschließlich aus dem 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd (21) dar, weil die Kohlenwasserstoffgruppe am Si-Atom kaum einen Einfluß auf die Carbonylderivatbildung haben dürfte.

Im einzelnen wurden synthetisiert:

1. Das Oxim

$$\underset{(\ 21\ )}{Me_3Si(CH_2)_2CHO} + H_2NOH \xrightarrow{NaAc} \underset{(\ 31\ )}{Me_3Si(CH_2)_2CH{=}NOH}$$

2. Das Phenylhydrazon

$$\underset{(\ 21\ )}{Me_3Si(CH_2)_2CHO} + H_2N{-}NH{-}Ph \longrightarrow \underset{(\ 32\ )}{Me_3Si(CH_2)_2CH{=}N{-}NH{-}Ph}$$

3. Das Azin

$$2\ x\ (\ 21\ ) + H_2N{-}NH_2 \longrightarrow \underset{(\ 33\ )}{\left[Me_3Si(CH_2)_2CH{=}N{-}\right]_2}$$

4. Die Enamine

Die Herstellung der Enamine erschien uns nicht ganz unproblematisch, da sie gleichzeitig Allylsilane sind (34)

$$Me_3SiCH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}NR_2$$

(34)

Allylsilane werden leicht nucleophil am Siliciumatom[88] gespalten, weil man generell die Regel aufstellen kann, daß ein Kohlenwasserstoffrest um so leichter nucleophil vom Si-Atom abspaltbar ist, je stabiler das entsprechende Carbanion ist.

Die Synthese der Enamine geht aber von den entsprechenden - bekannterweise nucleophilen - sekundären Aminen aus. Zur Durchführung der Synthesen wählten wir demgemäß schonende Verfahren.

Als geeignet erwies sich eine klassische Methode nach C. Mannich[89], die - geringfügig modifiziert - hohe Ausbeuten an Enamin erbrachte. Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, daß man ein sekundäres Amin und die Carbonylverbindung bei Temperaturen um 0° C direkt zur Reaktion bringt, wobei das entsprechende Reaktionswasser durch ein Trocknungsmittel (hier Kaliumcarbonat) abgefangen wird. Ein zunächst entstehendes Aminal wird zum Enamin thermolysiert (Gl.26).

Gl. 26 :

$$Me_3SiCH_2CH_2CHO \underset{(21)}{} + 2HNR_2 \xrightarrow[K_2CO_3]{0\,^\circ C} Me_3Si(CH_2)_2CH(NR_2)_2 + H_2O$$

$$\xrightarrow{\Delta} Me_3SiCH_2CH{=}CH{-}NR_2 + HNR_2$$

$-NR_2 = -NMe_2 = (35)$

$= -N\langle\rangle O = (36)$

Auf diese Weise konnte das 1-(N,N-Dimethylamino)-3-(trimethylsilyl)prop-1-en (35) und das 1-(N-Morpholino)-3-(trimethylsilyl)prop-1-en in guter Ausbeute erhalten werden.

Sehr gute Ausbeuten erzielt man auch mit einer neueren Herstellungsweise, bei der man silylierte sekundäre Amine einsetzt. Lit.:90, (Gl.27):

Gl. 27 :

$$Me_3SiCH_2CH_2CHO \underset{(21)}{} + Et_2NSiMe_3 \xrightarrow{(H^+)}$$

$$Me_3SiCH_2CH{=}CH{-}NEt_2 \underset{(37)}{} + (Me_3Si)_2O + HNEt_2$$

Alle nach diesem Verfahren gewonnenen Enamine sind - wie aus den Kopplungen der vinylischen Protonen ersichtlich - trans-konfiguriert. Die Spektren (MS, IR, NMR) und die Elementaranalysen bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen der Aldehydderivate.

Als Beispiel sei das ^{1}H-NMR-Spektrum des 1-(N,N-Diethylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-propen (37) diskutiert.

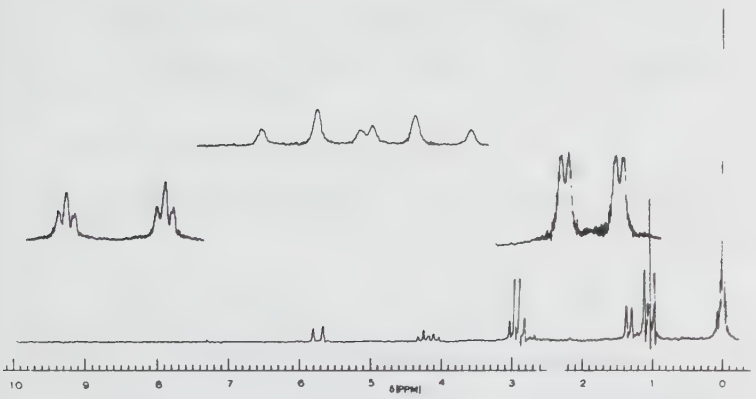


Abb. 10 ^{1}H-NMR-Spektrum von 37 i.$CDCl_3$

Das Spektrum zeigt das erwartete A_2MX-Spinsystem der Allylgruppe. Die Multipletts dieses Systems sind zum besseren Erkennen der Kopplungen um den Faktor 10 gedehnt. Der A-Teil (die Protonen der Si-CH_2-Gruppe) erscheint als ein Dublett von Dublett bei 1,31 ppm ($J_{A,M}$= 7,7 Hz, Allylkopplung, $J_{A,X}$= 1,1 Hz). Das M-Proton koppelt mit dem A-Teil zu einem Triplett ($J_{A,M}$ = 7,7 Hz), und mit dem transständigem X-Proton ergibt sich eine für transkonfigurierte Enamine typische Kopplung von $J_{M,X}$= 13,7 Hz. (Dieser Wert für $J_{M,X}$ stimmt mit dem von Sauer et.al[91] gefundenen überein; die Kopplung für cis-Enamine beträgt J = 8,1 - 8,6 Hz).

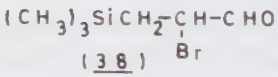
Der Schwerpunkt des M-Protonen Multipletts liegt bei 4,17 ppm, der des X-Protons bei 5,72 ppm. Das X-Proton

erscheint als ein durch "Long-Range"-Kopplung (Allylkopplung) aufgespaltenes Dublett ($J_{M,X}$= 13,7 Hz) ($J_{A,X}$= 1,1 Hz). Die N-Ethylgruppe liefert ein Quartett bei 2,90 ppm (CH_2-Gruppe) und ein Triplett bei 1,02 ppm (CH_3-Gruppe). Das Singulett der Trimethylsilylfunktion ist um 0,02 ppm hochfeldverschoben zu TMS.

Die anderen Enamine zeigen gleiche Spin-Kopplungen und im IR-Spektrum die typische C=C-Absorption bei 1640 - 1650 cm^{-1}.

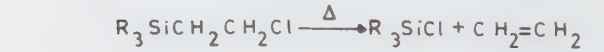
5. Der 2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehyd (38)

Einen Sonderfall der Aldehydderivate stellt in doppelter Hinsicht der 2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehyd (38) dar. Es war wegen des schon zitierten β-Effektes fragwürdig, ob er überhaupt herstellbar sei.



(38)

Der β-Effekt, der das besondere Reaktionsverhalten β-funktioneller Silane beschreibt, bewirkt nämlich u.a. eine thermolytische Fragmentierungsreaktion β-halogensubstituierter Silane, z.B.:

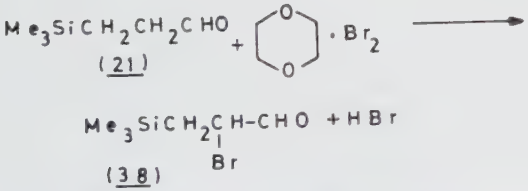


Lit.:92-96

Im 2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehyd (38) befindet sich das Halogenatom außerdem noch in Nachbarstellung zu einer Carbonylgruppe, eine Tatsache, die eine erhöhte Reaktivität der C-Br-Bindung zur Folge hat. Diese gesteigerte Reaktivität wird z.B. deutlich, wenn man α-Halogenketone mit Halogenalkanen vergleicht. Unter sehr ausgesuchten Reaktionsbedingungen gelang es, diesen Aldehyd präparativ zu erfassen.

Zur Synthese von 38 setzten wir den Aldehyd 21 mit dem leicht herstellbaren Dioxan-Bromaddukt um. Der entstehende Bromaldehyd 38 ist sehr temperaturempfindlich. Wählt man z.B. eine um 15° C höhere Destillationstemperatur als die im experimentellen Teil angegebene, tritt eine Zersetzung des Produktes ein. (Lit. zur Synthesemethode: 97)

Gl. 28 :



$Me_3SiCH_2CH_2CHO$ (21) + Dioxan-Br_2 ⟶ $Me_3SiCH_2\underset{Br}{C}H\text{-}CHO + HBr$ (38)

Lit. zur Synthese des Dioxan-Brom-Adduktes: 98

Das IR-Spektrum dieses Aldehydes zeigt eine ausgeprägte Carbonylschwingungsbande bei 1725 cm^{-1}, die $Si\text{-}CH_3$-Schwingungen bei 1252 cm^{-1} bzw. 845 cm^{-1} und bei 680 cm^{-1} die C-Br-Bande.

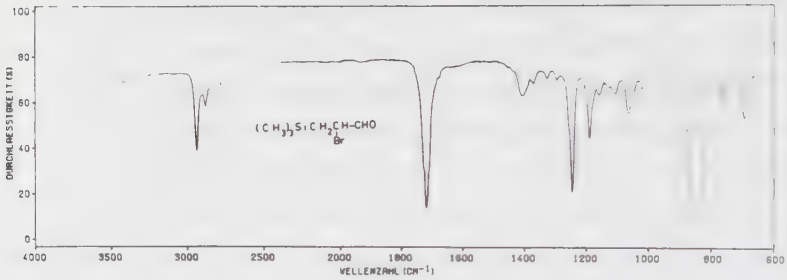


Abb. 11 IR-Spektrum des 2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehydes (38)

Die Substanz reagiert bei der Beilsteinprobe positiv, ergibt korrekte Elementaranalysen und auch ein mit dem Strukturvorschlag übereinstimmendes ^{1}H-NMR-Spektrum.

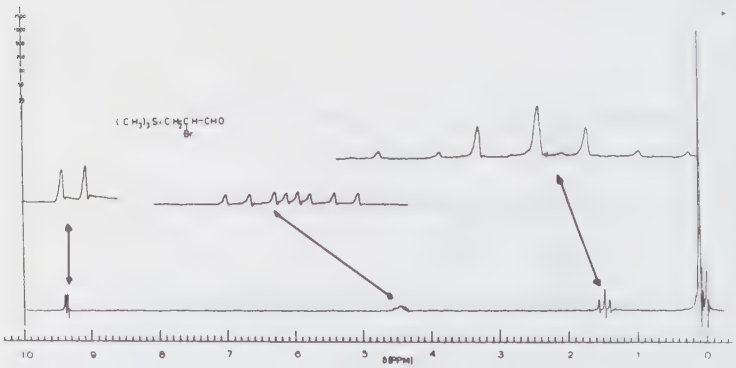


Abb. 12 ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehydes (38)

Aufgrund des Asymmetriezentrums bei C-2-Atom sind die Protonen des C-3-Atom diastereotop, bilden also ein ABMX-Spinsystem aus. Das Multiplett des AB-Systems er-

scheint bei 1,49 ppm, mit J_{AM}= 7,2 Hz, J_{BM}= 9,0 Hz.

Das M-Proton spaltet zu einem Oktett auf (δ = 4,45 ppm) und koppelt mit dem Aldehydproton (δ = 9,38 ppm) zu einem Dublett (J_{MX}= 3,5 Hz).

III. Heterocyclensynthesen aus den Aldehydderivaten

III.1. Die Bedeutung des ß-Effektes bei den Heterocyclensynthesen

Alle von uns aus den im letzten Kapitel aufgeführten Aldehydderivaten synthetisierten Heterocyclen waren so konzipiert, daß sie eine Siliconeopentylgruppe (39)

$$Me_3Si\text{-}CH_2\text{-} \qquad (\ 39\ )$$

enthalten sollten. Dieser Plan erfüllte sich - wie erwartet - nur teilweise. Die Konzeption beinhaltet, daß bei allen Aldehydderivaten, die zu Heterocyclen führen am C-Atom in ß-Stellung zum Si-Atom eine Neuknüpfung von Bindungen stattgefunden haben muß. Deswegen ist auch gerade hier der schon genannte ß-Effekt[71] von Bedeutung.

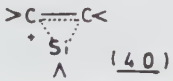
Der Silicium-ß-Effekt sei hier zum weiteren Verständnis der folgenden Reaktionen erläutert. Er ist die Summe mehrerer einzelner Effekte, die ein besonderes Reaktionsverhalten und spektrale Eigenschaften ß-funktioneller Siliciumverbindungen verursachen, die sich drastisch von denen der α- und γ-Isomere unterscheiden.

Als wichtigster Faktor sei die ausgeprägte hyperkonjugative Eigenschaft[2,99] und der +I-Effekt dieser Gruppe genannt. Beide Faktoren bewirken, daß die Siliconeopentylgruppe Carbeniumionen des

Typs:

$$Me_3Si\text{-}CH_2\text{-}C^+$$

außergewöhnlich gut stabilisiert[104]. Die Taft[100,101]- und Hammetkonstanten[102,103,105] zeigen, daß diese Gruppe induktiv und hyperkonjugativ[104] ein Carbeniumion etwa so stark stabilisiert, wie eine Methoxygruppe mesomer[2]. Andere Autoren[106,107] postulieren auch die Existenz eines Ions (40) bei nucleophilen Substitutionen in ß-Stellung zum Si-Atom.



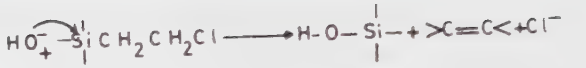
(40)

In Gegenwart - wie wir durch ein eigenes Experiment vermuten - harter Basen fragmentieren diese Ionen allerdings sehr schnell, gemäß dem allgemeinen Schema:

Gl. 29

Die Fragmentierungsgeschwindigkeit ist dabei so groß, daß man - wie schon erwähnt - ß-Chlorsilane mit Laugen titrieren kann.

Gl. 30 :



Lit.:87

Bei den von uns ausgeführten Heterocyclensynthesen tritt bei einigen Produkten intermediär in ß-Stellung zum Si-Atom eine positive Ladung bzw. Partialladung auf. Insofern sollte allein schon aus diesem Grunde bei manchen Heterocyclensynthesen mit entsilylierten Produkten zu rechnen sein. Inwieweit der ß-Effekt und die damit verbundene Entsilylierung auftritt, war u.a. Gegenstand unseres Interesses bei den Heterocyclensynthesen.

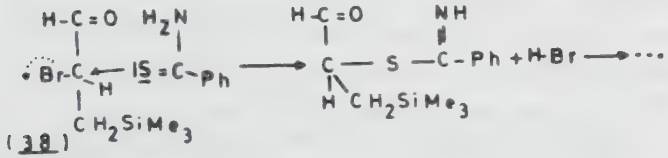
III.2. Darstellung von 2-Phenyl-5[(trimethylsilyl)-methyl]-1.3-thiazol (41)

Zur Synthese dieser Verbindung setzten wir 2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehyd (38) mit Thiobenzamid nach der klassischen Hantzschen Thiazolsynthese miteinander um. Dabei verfuhren wir nach einer allgemeinen Vorschrift von M. Poite und J. Metzger[108].

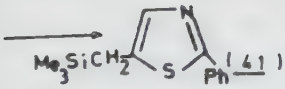
Der problematische Schritt dieser Reaktion war der nucleophile Angriff des Schwefelatoms des Thiobenzamids an das C-2-Atom des Aldehyds 38. Denn der einleitende Schritt des Mechanismus der Hantzschen Thiazolsynthese, nach deren Schema diese Reaktion durchgeführt wurde, ist der nucleo-

phile Angriff des Thioamids an das halogenbindende C-Atom der Halogencarbonylverbindung:

Gl. 31 :



(38)

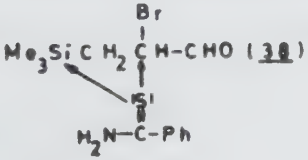


(41)

Literatur z.allg. Mechanismus: 109

Es sei noch einmal betont, daß nach unserem Wissen alle bisher beobachteten nucleophilen Substitutionen an Si-Verbindungen mit ß-ständigen Halogenatomen unter Fragmentierung dieser Moleküle verliefen (siehe Gl.29).

Schema 32 :



Nach obigem Schema bestanden also zwei mögliche nucleophile Angriffsorte für das Schwefelatom des Thiobenzamids. Hierbei zeigte sich ein Reaktionsverlauf, der dem der Hantzschen Synthese entsprach, und keine Fragmentierung des Moleküls 38, die bei einem Angriff am Si-Atom stattgefunden hätte. Es ist dies also die erste

nucleophile Substitution in ß-Stellung zum Si-Atom, bei der der Angriff nicht am Si-Atom erfolgt.

Dieser Widerspruch zur klassischen Theorie ist wohl so zu erklären, daß die grundlegenden Untersuchungen zur nucleophilen Substitution zu ß-funktionellen halogensubstituierten Silanen schon im Jahre 1946 ausgeführt wurden[87], und zwar ausschließlich mit Basen, die man nach der Definition von Pearson[110] als "harte Basen" bezeichnen würde, also Hydroxidionen, Alkohole, Fluoridionen u.a.. Pearson schuf diese Definition bekanntlich erst Mitte der sechziger Jahre, als die Fragmentierungsreaktionen längst in die klassischen Lehrbücher der Organosiliciumchemie[117] aufgenommen waren.

Nach diesem Konzept von Pearson[110,111] und neueren Arbeiten, die die Pearson-Definition bis zur Grenzorbital-MO-Theorie[112,113] ausweiten, ist der von uns beobachtete Sachverhalt allerdings gut zu verstehen. Das Si-Atom gilt als harte Lewissäure und reagiert der Theorie entsprechend bevorzugt mit harten Lewisbasen, die damals auch ausschließlich eingesetzt wurden.

Verbindungen, wie z.B. das 2-(Trimethylsilyl)thioethanol (42) stellte man nicht durch nucleophile Substitutionen (z.B.) mit Thioharnstoff dar,

$Me_3SiCH_2CH_2SH$
(42)

Lit.:114

sondern durch photochemische Reaktion von H_2S an Trimethylvinylsilan. Das Schwefelatom gilt als ausgesprochen

weiche Lewisbase, der nucleophile Angriff am entsprechend weichen C-Atom des Bromaldehyds 38 ist daher einleuchtend. Erstaunlich ist allerdings die Tatsache, daß auch in neuer Zeit das Phosphoniumsalz 43 nicht nach folgender Gleichung dargestellt wurde:

Gl. 33 :

$$Me_3SiCH_2CH_2Hal + PPh_3 \longrightarrow Me_3SiCH_2CH_2\overset{+}{P}Ph_3$$

(43)

Lit.:115,116

Das Phosphoratom des Phosphins gilt jedenfalls als weiche Lewisbase. Bei unserer Thiazolsynthese lag die Ausbeute in dem für die angewandte Methode üblichen Bereich[108,109]. Weitere Untersuchungen zu diesem Thema wären wünschenswert.

Die Struktur des Thiazols 41 ist durch MS-, IR-, ^{1}H-NMR- und durch das ^{13}C-NMR-Spektrum bewiesen. Qualitativ läßt sich in dieser Verbindung Schwefel, Stickstoff und Silicium nachweisen. Auch die Elementaranalyse zeigt korrekte Werte. Als Beispiel sei das ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung diskutiert:

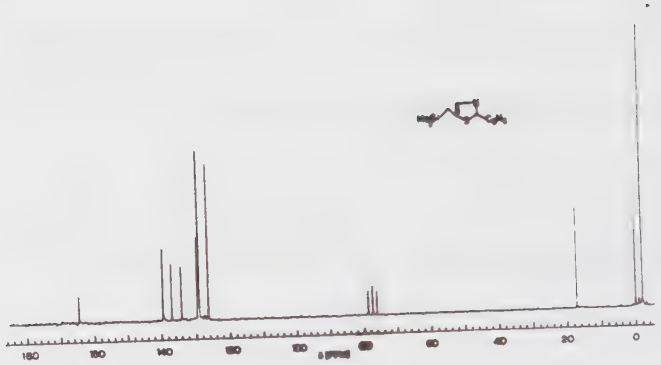
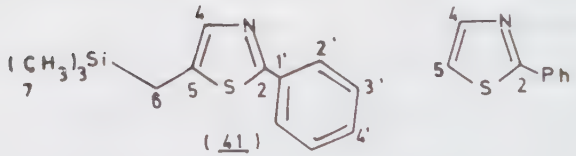


Abb. 13 ^{13}C-NMR-Spektrum des 2-Phenyl-5-[(trimethylsilyl)methyl]-1.3-thiazols (41)



(41)

Die chemischen Verschiebungen der durch Zahlen markierten C-Atome des Thiazols stimmen unter Berücksichtigung der Substituenteneffekte gut mit dem des Grundkörpers überein.

Subst. Thiazol 41	2-Phenylthiazol
C-2 ,s,164,4 ppm	C-2 ,167,3 ppm
C-4 ,d,139,3 ppm	C-4 ,143,7 ppm
C-5 ,s,136,8 ppm	C-5 ,119,7 ppm
C-1' ,s,133,8 ppm	C-1',133,3 ppm
C-4' ,d,129,1 ppm	C-4',129,8 ppm
C-3' ,d,128,6 ppm	C-3',128,9 ppm
C-2' ,d,125,8 ppm	C-2',126,2 ppm
C-6 ,t, 17,1 ppm	
TMS , 0,0 ppm	
C-7 ,q, -2,0 ppm	Lit.:123

Die Multiplizität der Peaks des Thiazols 41 ergaben sich aus einem gleichzeitig aufgenommenen OFF-Resonanz-Spektrum.

III.3. Synthese des 5-Amino-1-phenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]-1.2.3-triazol (44)

Weniger problematisch sollten Heterocyclensynthesen verlaufen, bei denen intermediär in ß-Stellung zum Si-Atom eine negative Ladung auftritt, da Fragmentierungsreaktionen mit Ionen oder entsprechend polarisierten Teilchen des Typs:

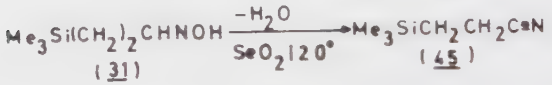
$$Me_3Si\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{\ominus}$$

nicht bekannt sind. Diese Annahme bestätigte

sich bei der Darstellung des Triazols 44.

Es gelang uns ausgehend vom 3-(Trimethylsilyl)propionaldehydoxim (31) durch eine neue, bequeme Nitrildarstellungsmethode[118] mittels Selendioxid bei Raumtemperatur 3-(Trimethylsilyl)propionitril (45) zu gewinnen (Gl.34).

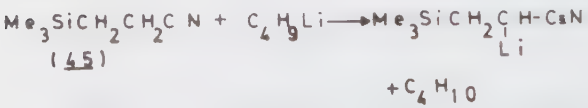
Gl. 34 :



Lit. zur Synthesemethode:118

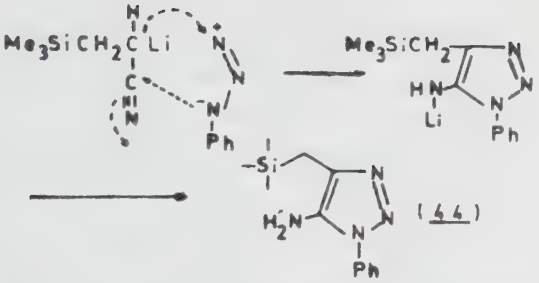
Dieses Nitril 45 konnte erstmalig mit Butyllithium in ß-Stellung zum Si-Atom lithiiert werden (Gl.35).

Gl. 35 :



Durch Umsetzung dieser lithiierten Zwischenverbindung mit Phenylazid konnten wir 5-Amino-1-phenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]-1.2.3-triazol (44) analog Gl.36 in guter Ausbeute erstmalig gewinnen.

Gl. 36 :



Reaktionen aktivierter Methylenverbindungen (z.B. Benzylcyanid) mit Phenylazid unter den Bedingungen der Knoevenagel-Synthese sind zwar schon lange bekannt[119,120], aber eine Triazolsynthese mit nicht aktivierten Methylengruppen der Nitrile, und insbesondere mit silylierten Nitrilen über Organolithiumverbindungen ist jedoch noch nicht publiziert worden.

Neben dem IR-Spektrum, das die Schwingungsbanden der Trimethylsilylgruppe, des Benzolringes und der Aminogruppe zeigt, liefert das ^{13}C-NMR-Spektrum eine klare Aussage zur Struktur der Verbindung 44:

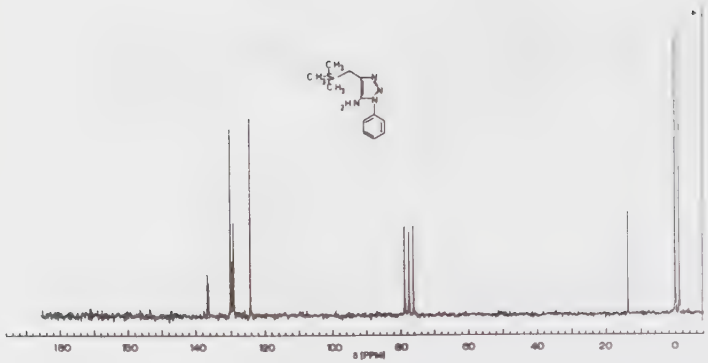
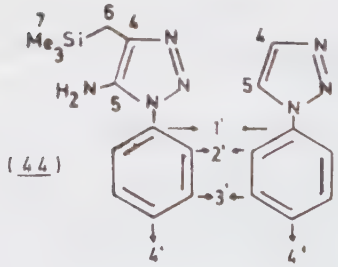


Abb. 14 ^{13}C-NMR-Spektrum des Triazols 44



(44)

Die Zuordnung der Peaks wurde auch hier im Vergleich zum bekannten Spektrum des 1-Phenyl-1,2,3-triazols[124] vorgenommen:

Triazol 44		1-Phenyl-1,2,3-triazol	
C-5	,s,136,2 ppm } *	C-5	,121,5 ppm
C-1'	,s,135,9 ppm } *	C-4	,134,1 ppm
C-3'	,d,129,4 ppm	C-1'	,136,9 ppm
C-4	,s,128,8 ppm	C-2'	,120,4 ppm
C-4'	,d,128,5 ppm	C-3'	,129,4 ppm
C-2'	,d,123,6 ppm	C-4'	,128,5 ppm
C-6	,t, 13,6 ppm		
TMS,	0,0 ppm		
C-7	,q, -1,2 ppm		Lit.:124

*Da die Peaks dieser C-Atome so dicht beieinander liegen, sind sie nicht eindeutig zuzuordnen.

Die Abweichungen in den chemischen Verschiebungen der C-Atome 4 und 5 des substituierten Triazols gegenüber dem 1-Phenyl-1,2,3-triazol läßt sich durch die Substituenteneffekte erklären.

III.4. Heterocyclen durch Additionsreaktionen an [(Trimethylsilyl)methyl]-enamine

Die von uns hergestellten Enamine 35 - 37 (siehe Seite 36) weisen eine für ein Enamin bemerkenswerte elektronische Struktur auf. Einerseits ist am ß-C-Atom (bez. auf Si) eine Erhöhung der Elektronendichte zu erwarten gemäß Formel 46:

(46)

andererseits bewirkt die stark ausgeprägte Si-C-Hyperkonjugation[121] nach einfachen VB-Vorstellungen eine Erhöhung der Elektronendichte in γ-Position:

(47)

Es sind also zwei gegenläufig gerichtete Effekte, wobei zunächst nicht feststand, welcher der beiden Effekte die Additionsrichtung dipolarer Additionen bestimmt.

Bisher wurde für diese Enamine noch keine MO-Rechnung angefertigt, so daß die Elektronendichteverteilung nicht feststand. Die Ergebnisse der folgenden Versuche lassen aber schließen, daß die in Formel 46 angegebene Polarisationsrichtung für dipolare Additionen richtungsbestimmend ist. Die Regioselktivität der im Folgenden ausgeführten dipolaren Additionen ist eindeutig.

Diese Tatsache stimmt mit der von Coulson[122] angegebenen These überein, daß Hyperkonjugationseffekte am Grundzustand der Moleküle nur wenig beteiligt sind.

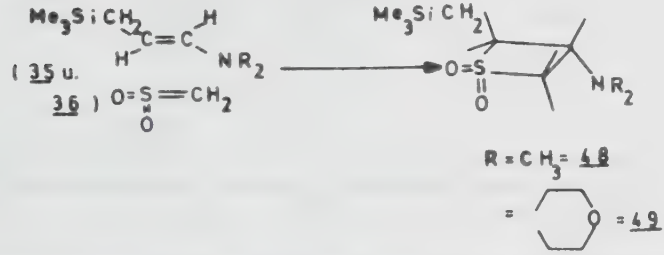
III.4.1. (2+2)-Additionen an Enamin 35 und 36

Synthese der 1.1.-Thietandioxide (48 und 49)

Sulfen ($CH_2=SO_2$) ist als ein stark polarisierter, reaktiver Dipol bekannt. Es ist leicht aus

Triethylamin und Mesylchlorid zugänglich. Bei der Reaktion mit den Enaminen 35 und 36 addierte sich Sulfen regiospezifisch. Es war jeweils nur ein Isomeres 48 und 49 zu isolieren.

Gl. 37 :



Experimentell wurde bei der Darstellung der Thietandioxide nach einer Vorschrift von G. Opitz et al.[125] verfahren. Die Additionsrichtung des Dipols entspricht in unserem Fall genau der, die die Autoren für klassische Enamine - d.h. ausschließlich C-substituierter Enamine - fanden.

In unserem Falle bedeutet das gleichzeitig eine Dominanz der Struktur 46 in den von uns synthetisierten Enaminen 35 - 37, eine Tatsache, die sich bei weiteren Synthesen bestätigte.

Gerade bei dieser zuletzt besprochenen dipolaren Addition ist eine Diskussion der Struktur der Endprodukte wichtig, da es zu entscheiden gilt, ob die Addition des Dipols Sulfen in erwarteter Richtung erfolgte; bzw. es war die Frage zu beantworten, ob überhaupt nur ein Isomeres oder ein Isomerengemisch vorlag.

Zur Klärung dieser Fragen sei das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung 48 erläutert:

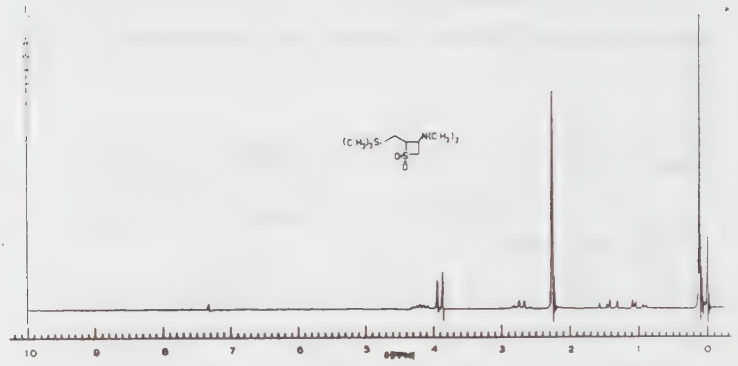
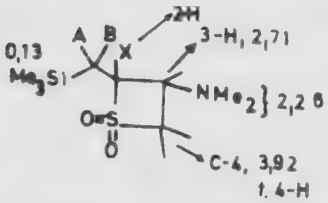


Abb. 15 ^{1}H-NMR-Spektrum des 3-Dimethylamino-2-[(trimethylsilyl)methyl]-thietan-1,1-dioxids (48)

Das Protonensignal der Trimethylsilylgruppe erscheint bei δ= 0,13 ppm als Singulett, während die der Trimethylsilylgruppe benachbarte $-CH_2$-Gruppe aufgrund des Chiralitätszentrums bei dem C-2-Atom diastereotope Protonen aufweist (H_A:δ= 1,0 ppm) und (H_B:δ= 1,43 ppm), die untereinander mit J_{AB}= 15,0 Hz (geminale Kopplung), und mit dem Proton an Atom C-2 (X-Proton, Spinsystem: ABX) jeweils mit J_{AX}= 4,9 Hz und J_{BX}= 10,9 Hz koppeln.

Das 2-H-Proton selbst liefert einen Peak bei δ = 4,20 ppm, wobei sich im Aufspaltungsmuster ("ddd") die Kopplungen zur $SiCH_2$-Gruppe wiederfinden (J= 4,9 bzw. 10,9 Hz) und zusätzlich die Kopplung zum 3-H-Atom (δ = 2,71 ppm) mit $J_{2,3}$= 7,1 Hz. Das 3-H-Atom seinerseits koppelt mit dem 4-H-Atom mit $J_{3,4}$= 8,0 Hz (δ = 3,92 ppm für 4-H).

Die folgende Skizze möge das beschriebene graphisch veranschaulichen:

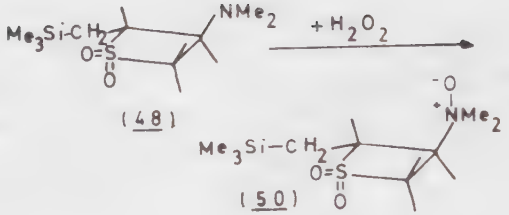


J_{AB}=15,0 Hz
J_{BX}=10,9 Hz
J_{AX}=4,9 Hz
$J_{2,3}$=7,1 Hz
$J_{3,4}$=8,0 Hz

III.4.2. 4-[(Trimethylsilyl)methyl]-2H-thiet-1.1-dioxid (51) durch Cope-Eliminierung

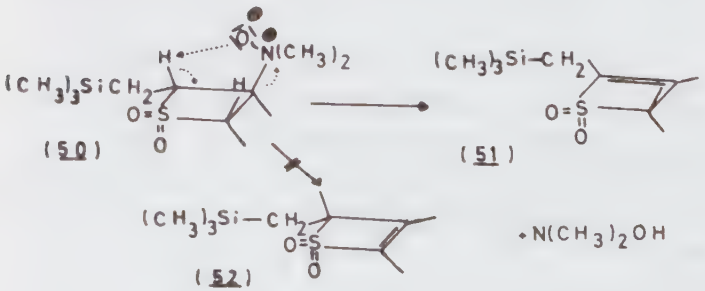
An dem durch dipolare Addition erhaltenen Thietan 48 versuchten wir erstmalig eine Synthese eines heterocyclischen Allylsilans mit Hilfe einer Eliminierungsreaktion. Aufgrund der vorhandenen N,N-Dimethylaminogruppe bot sich eine Cope-Eliminierung an. Entsprechend einer allgemeinen Vorschrift zur Synthese von N-Oxiden[126] war das N-Oxid 50 in kristallinem Zustand darstellbar:

Gl. 38a :



Es wurde als Rohprodukt nach einer speziellen Vorschrift[127,128] unter schonenden Bedingungen zum 4-[(Trimethylsilyl)methyl]-2H-thiet-1.1-dioxid (51) umgesetzt. Unseres Wissens nach ist dies eine erstmalige Synthese eines Allylsilans durch eine Eliminierungsreaktion. Für die Eliminierungsrichtung bestanden zwei Möglichkeiten, wie Formelschema 38b verdeutlicht:

Gl. 38b :



Das erhaltene Endprodukt zeigt einen scharfen Schmelzpunkt und ist auch chromatographisch rein.

Bei der Reaktion ist also nur ein Isomeres entstanden, welches durch ^{1}H-NMR-Resonanz eindeutig die Struktur 51 besitzt.

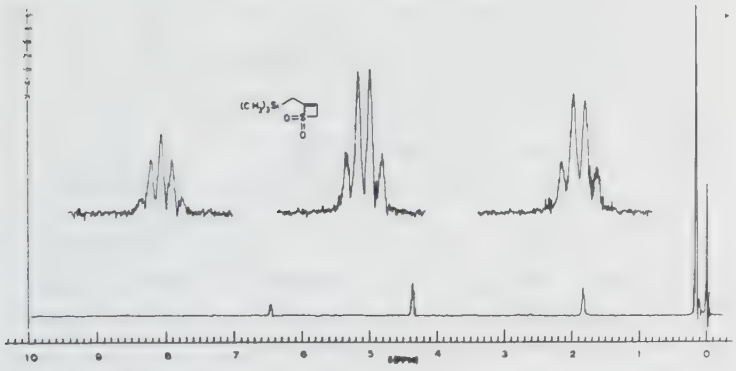
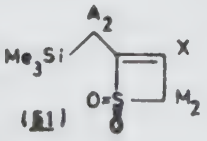


Abb. 17 ^{1}H-NMR-Spektrum von 4-[(Trimethylsilyl)-methyl]-2H-thiet-1.1-dioxid (51) i.$CDCl_3$

Neben dem Signal der Protonen der Trimethylsilylgruppe (δ = 0,17 ppm) sind nur drei Peaks eines AMX-Systems sichtbar. Das Spektrum des Isomeren 52 müßte außer den TMS-Peak drei weitere Peaks aufweisen, die durch vicinale, Allyl- und Homoallylkopplung leicht aufgespalten sind.



(51)

Die Kopplungskonstante J_{MX}= 1,6 Hz ist identisch mit der für unsubstituiertes Thiet-1,1-dioxid gemessenen (Lit.:129). Aber auch die Kopplungskonstante der allylischen J_{AX} und der Homoallylkopplung betragen 1,6 Hz, so daß sich ein vereinfachtes Aufspaltungsmuster ergibt.

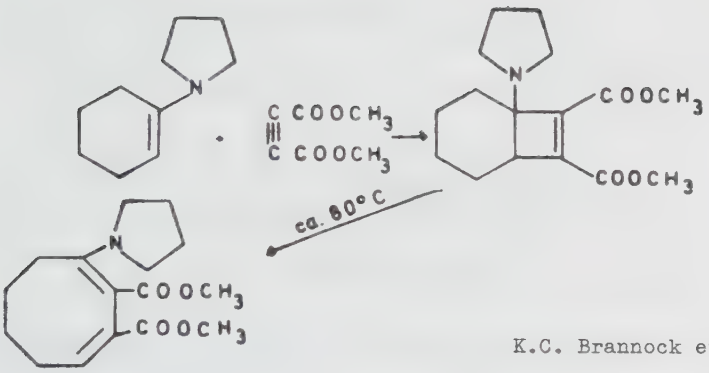
Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt die Schwingung der C=C-Bindung (1610 cm^{-1}), der Sulfongruppe (1300, 1120 cm^{-1}) und der Trimethylsilylgruppe (1248 und 840 cm^{-1}). Auch die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen präzise mit den berechneten überein, so daß die Struktur der Verbindung 51 als gesichert gelten kann.

III.4.3. Versuch einer [(Trimethylsilyl)methyl]-cyclobutensynthese mittels einer (2+2)-Addition

Aus theoretischen Erwägungen erschien uns die Synthese von Siliconeopentylcyclobutenen als interessant, da sie einen Zugang zu cyclischen Allylsilanen versprachen.

Als Darstellungsmethode wählten wir das Verfahren von K.C. Brannock et al.[130], welches er zur Darstellung eines bicyclischen Cyclobutens verwandt hatte:

Gl. 39 :



K.C. Brannock et al.

Lit.:130

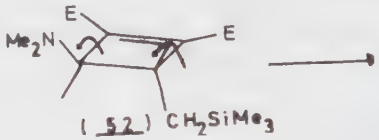
Diese Methode zur Gewinnung eines Cyclobutenringes scheint jedoch nur für Enamine cyclischer Ketone anwendbar zu sein. Schon Brannock[130] beobachtete Cyclobutenringöffnungen von Enaminen offenkettiger Ketone.

Bei der Reaktion unseres offenkettigen Aldoenamins 35 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) war selbst bei Temperaturen von -25° C die Ringöffnung des intermediär gebildeten Cyclobutens 52 nicht mehr einzufrieren.

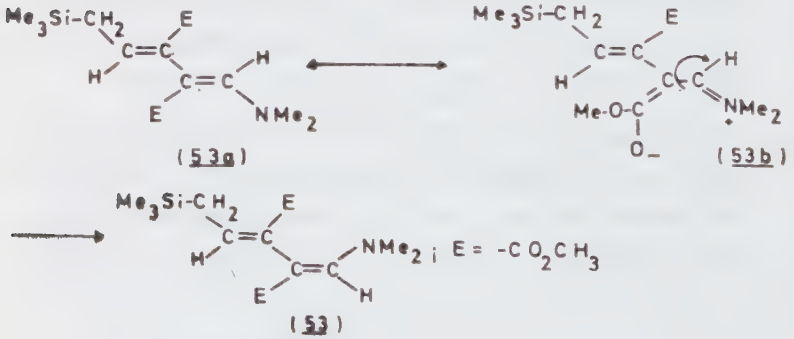
Gl. 40 :

Da konzertierte (2+2)-Additionen nach dem Konzept von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie[131] verboten sind, verläuft die Reaktion vermutlich über ionische Zwischenstufen wie 52a.

Gl. 40a :



Der Cyclobutenring 52 ist selbst bei Zusammengabe der Komponenten im NMR-Röhrchen unter Kühlung nicht nachweisbar. Er öffnet konrotatorisch zum Dien 53a:



Eine der C=C-Doppelbindungen (zwischen C-1 und C-2) stellt ein "push-pull"-System dar (Formel 53b), welches leicht aus der energetisch ungünstigen Z-Form in die E-Form isomerisieren kann. Diese Isomerisierung konnte auch bei Raumtemperatur im Kernresonanzgerät

verfolgt werden. Während im Spektrum (Abb.18), welches ca. 1/2 h nach Zusammengeben der Komponenten bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, noch die Peaks des Z,Z-Diens zu sehen sind, sind im ^{1}H-NMR-Spektrum der destillierten Verbindung 1-(N,N-Dimethylamino)-2,3-dimethoxycarbonyl-5-(trimethylsilyl)-1E-3Z-pentadien (53) nur noch die Protonensignale des E,Z-Diens aufzufinden. Da es sich um ein komplexeres strukturanalytisches Problem handelt, wurden vom Endprodukt 53 zusätzlich noch ein ^{13}C-NMR-Spektrum 20 und ein ^{13}C-Doppelresonanzspektrum aufgenommen, die im Folgenden abgebildet sind:

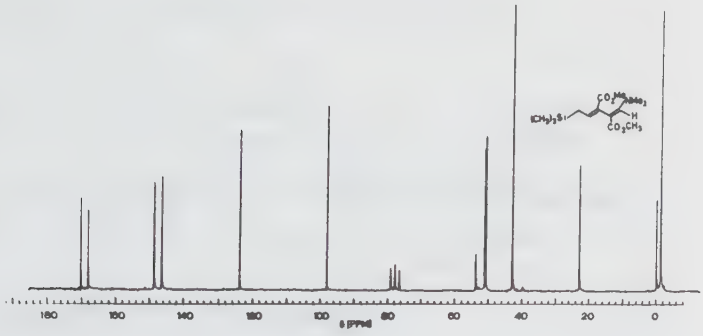


Abb. 18 Gemisch des Z,Z-Diens 53a und des E,Z-Isomeren 53; (^{13}C-NMR-Spektrum i.$CDCl_3$)

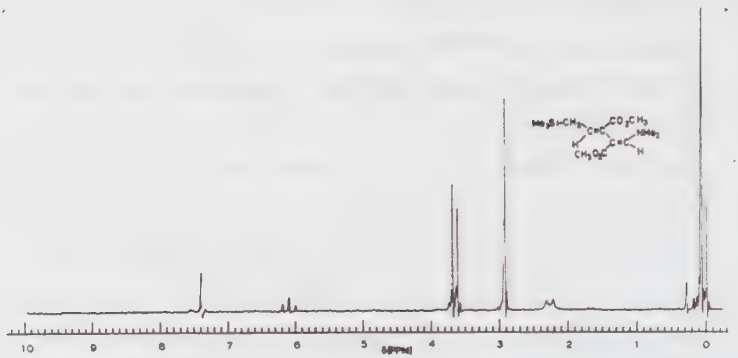
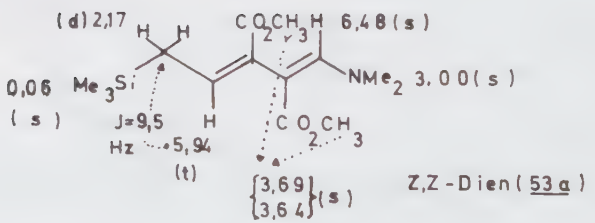
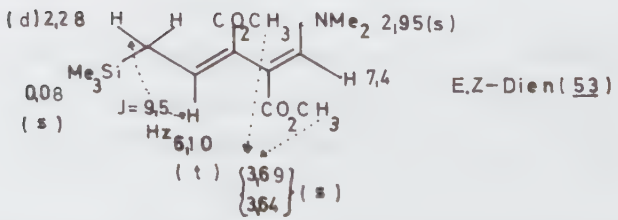


Abb. 19 ^{1}H-NMR-Spektrum des E,Z-Isomeren 53





Zuordnungen der Protonensignale der Isomeren 53a und 53 in ppm relativ zu TMS.

Die chemischen Verschiebungen der beiden am Diensystem beteiligten Protonen (gebunden an C-1 und C-4) lassen sich auch nach der Formel:

$$\delta\ C{=}C\!\!<_{H} = 5{,}25 + Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans}$$

Lit.:132

mit tabellierten Inkrementen (Z) berechnen, wodurch sich eine weitere Bestätigung der vorgeschlagenen Strukturen für 53a und 53 ergibt.

Dabei ergibt sich im einzelnen:

Für das an C-1 gebundene Proton:

5,25	5,25
+0,80 ($-NR_2$)	+0,80 ($-NR_2$)
+0,02 (-C=C,cis)	+1,01 (COOR,cis)
+0,46 (-COOR,trans)	-0,05 (-C=C,trans)
δ = 6,53 ppm	δ = 7,01 ppm
Gemessener Wert δ = 6,48 ppm ; für Isomer 53a	Gemessener Wert δ = 7,4 ppm für Isomer 53

Für das an C-4 gebundene Proton:

5,25	
+0,45 (-Alkyl)	Dieser Strukturteil ist für
+0,02 (-C=C,cis)	beide Isomere identisch
+0,46 (-COOR,trans)	
δ = 6,18 ppm	
Gemessener Wert δ = 5,94 ppm ; für Isomer 53a	Gemessener Wert δ = 6,10 ppm für Isomer 53

Zur genauen Bestimmung der E,Z-Struktur des Endproduktes 53 wurde zusätzlich noch ein OFF-Resonanz- und ein selektiv entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum aufgenommen (Abb.20 und Abb.21).

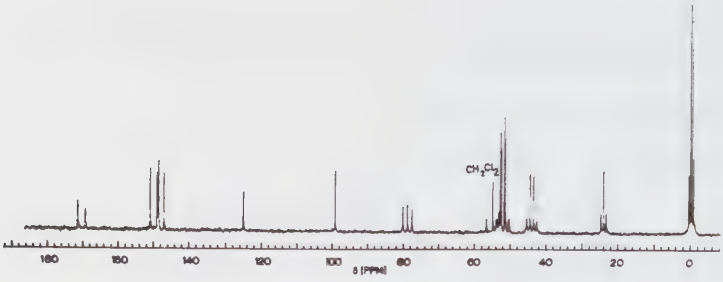


Abb. 20 OFF-Resonanz-Spektrum von 53

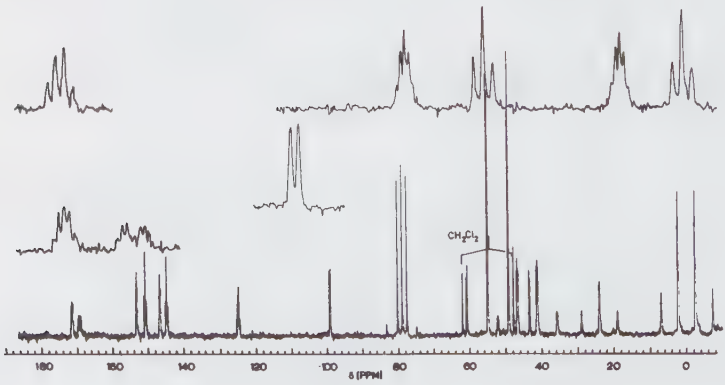
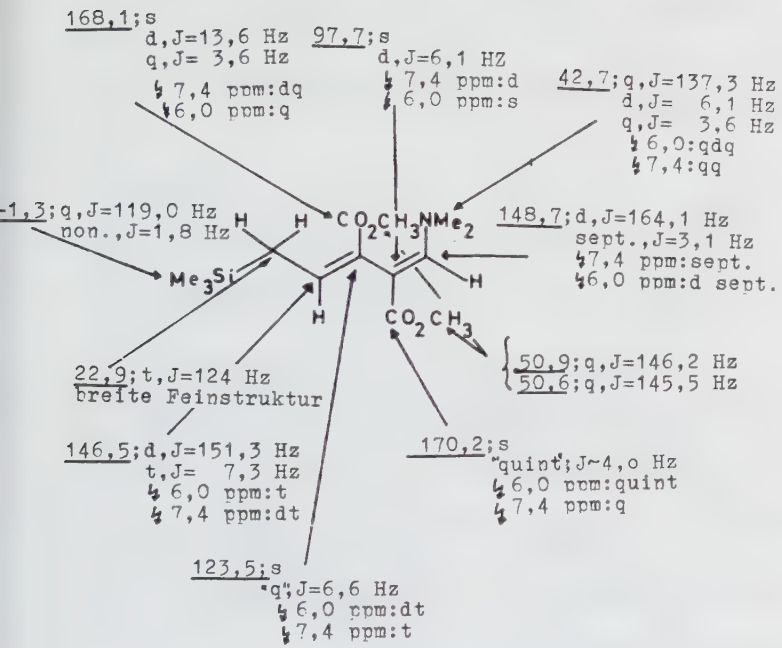
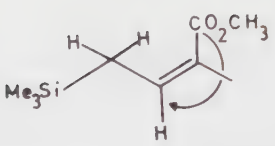


Abb. 21 selektiv entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum von 53

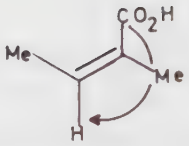


Zuordnungsschema für das vollständig entkoppelte und das Doppelresonanz ^{13}C-NMR-Spektrum.

Die Bestimmung der genauen geometrischen Konstitution läßt sich mit Hilfe des Doppelresonanzspektrums durchführen (Einstrahlung der Frequenz der am Diensystem beteiligten H-Atome).



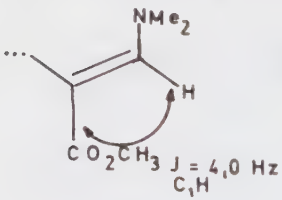
$J_{C,H}$ = 13,6 Hz



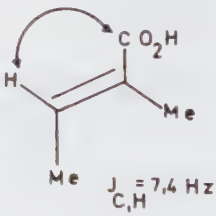
$J_{C,H}$ = 13,2 Hz

Lit.:133

Durch Vergleich der von uns gefundenen C-H-Kopplungskonstanten mit denen von ähnlich gebauten Molekülen, die bereits untersucht wurden[133], ergibt sich eine Z-Konfiguration für die Siliconeopentyl- und die Carboxymethylgruppe; eine E-Konfiguration für die Dimethylamino- und Carboximethylgruppe (gebunden an C-2).



$J_{C,H}$ = 4,0 Hz



$J_{C,H}$ = 7,4 Hz

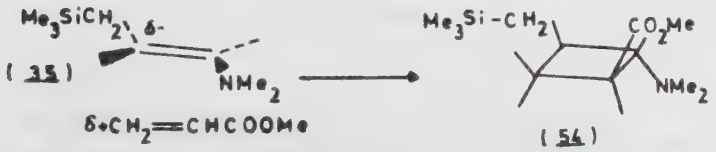
Lit.:133

III.4.4. (2+2)-Addition von Acrylsäuremethylester an das Enamin 35

Auch elektronenarme Olefine können in einer nicht konzertierten Reaktion an Enamine addieren[134], wobei Cyclobutanringe entstehen. Mit Acrylsäuremethylester wurde diese Reaktion bisher an einigen Ketoenaminen[135] und einem Aldoenamin[135] beobachtet. Das von uns syntheti-

sierte Aldoenamin 35 wurde in gleicher Weise wie das beschriebene Aldoenamin[135] mit Acrylsäuremethylester umgesetzt, wobei auch ein den Kohlenstoffanaloga entsprechendes Produkt entstand:

Gl. 41 :



Die Struktur des 2-(N,N-Dimethylamino)-3-[(trimethylsilyl)methyl]-cyclobutancarbonsäuremethylester (54) ließ sich am vorteilhaftesten mit der ^{13}C-Kernresonanz aufklären. Während das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb.22) deutlich die Peaks der Estermethylgruppe (δ = 3,67 ppm) und der N,N-Dimethylaminogruppe zeigt (δ = 2,20 ppm), sind die Peaks der an den Ringkohlenstoffatomen gebundenen H-Atome wegen der Komplexität des Spektrums nicht mehr eindeutig zuzuordnen. Die ^{13}C-NMR-Spektren gestatten jedoch eine eindeutige Zuordnung der auftretenden Peaks (Abb.23).

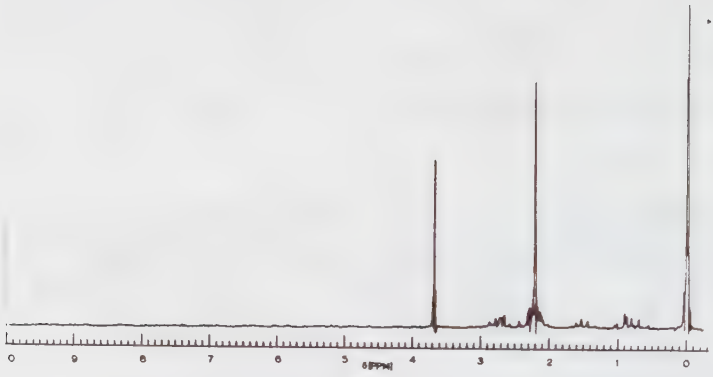


Abb. 22 ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-(N,N-Dimethylamino)-3-[(trimethylsilyl)methyl]-cyclobutancarbonsäuremethylesters (54)

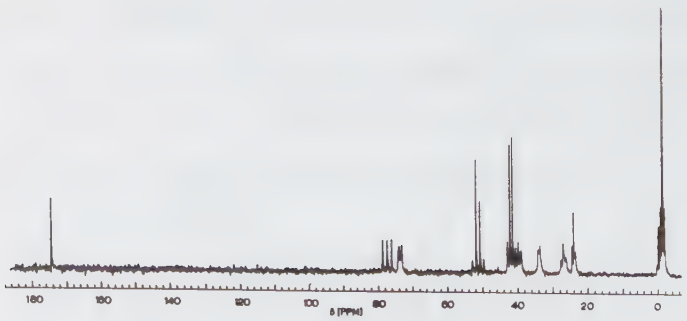
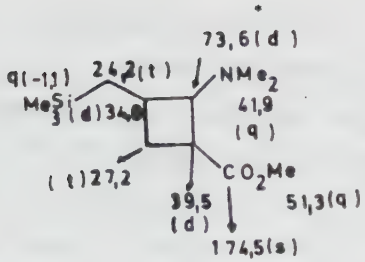


Abb. 23 ^{13}C-NMR-OFF-Resonanz-Spektrum des 2-(N,N-Dimethylamino)-3-[(trimethylsilyl)-methyl]-cyclobutancarbonsäuremethylesters (54)



(Angaben in ppm)

Zuordnungsschema der Peaks des ^{13}C-NMR und des entsprechenden OFF-Resonanz-Spektrums (Abb.22 und 23).

* Für den Peak dieses C-Atoms ergibt sich eine außergewöhnliche Tieffeldverschiebung (Vergl. Cyclohexan-N,N-Dimethylaminocyclohexan; Lit.:135)

Die genaue Konfiguration kann mit Hilfe dieser Spektren allerdings nicht abgeleitet werden, so daß wir vermuten, daß die Konfiguration 54 als wahrscheinlichste (energieärmste, da trans-Stellung aller Substituenten) Konfiguration angenommen werden muß. Die NMR-Spektren der Verbindung 54 zeigen allerdings geringe Beimengungen eines anderen Konfigurationsisomeren (ca.10 %).

Auch das IR-Spektrum zeigt die typischen Banden der im Molekül gebundenen funktionellen Gruppen, so daß die angenommene Struktur als gesichert gelten kann.

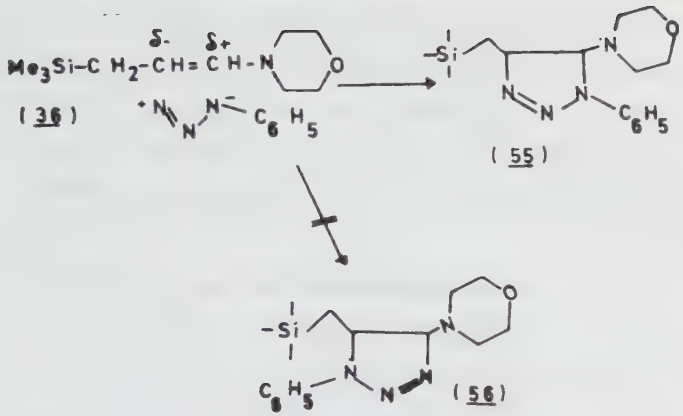
III.4.5. 1,3 dipolare Addition von Phenylazid an ein Siliconeopentylenamin

Phenylazid addiert sich an das Enamin 36 in klassischer Additionsrichtung[136-138]. Auch diese Tatsache ist nicht selbstverständlich, da die Siliconeopentylgruppe in etwa eine gleiche Hammetkonstante hat wie die Methoxygruppe (σ'_p= 0,26 für Me_3Si-CH_2- ; σ'_p= 0,27 für $-OCH_3$)[139], und die Taft-Konstante ist mit der der tert.-Butylgruppe vergleichbar.

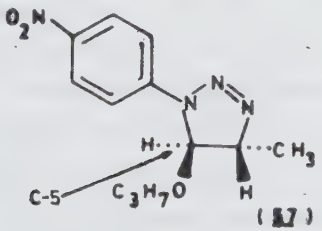
Somit ist eine starke elektronische Wechselwirkung dieser Gruppe mit dem π-Elektronensystem der Doppelbindung anzunehmen.

Wie schon betont, wurden von den Enaminen bislang keine Molekülorbitalberechnungen durchgeführt, so daß der Verlauf der dipolaren Addition (Regiospezifität) nicht feststand. Alle bisherigen Untersuchungen deuten jedoch auf eine den C-Analoga entsprechende Reaktivität hin. Auch bei dieser Reaktion mit Phenylazid war nur ein Isomer nachzuweisen, das 4-(N-Morpholino)-3-phenyl-5-[(trimethylsilyl)methyl]-Δ^1-1,2,3-triazolin (55); (Gl.42):

Gl. 42 :



Diese Reaktion, die eine Aussage über die Regiospezifität der 1,3-dipolaren Addition an ein Siliconeopentylenamin liefert, verlangt nach einer genauen stereochemischen Analyse des Endproduktes. Erleichtert wurde diese Analyse durch Arbeiten von R. Huisgen et al.[140], der die Addition von Phenylaziden an Enolether untersuchte, und dabei strukturell ähnliche Produkte 57 erhielt, die mittels Protonenresonanz untersucht wurden.



R. Huisgen et al.
1965
Lit.:140

Das von uns synthetisierte Produkt 4-(N-Morpholino)-3-phenyl-5-[(trimethylsilyl)methyl]-Δ^1-1,2,3-triazolin (55) unterscheidet sich im wesentlichen durch die

an C-5 des Heterocyclus gebundene N-Morpholinogruppe im Vergleich zur Alkoxygruppe des Produktes 57 von R. Huisgen. Falls sich der Dipol Phenylazid in gleicher Richtung an das Enamin 36 addiert hat, sollte sich mit Hilfe der Shoolery-Regel[132] die chemische Verschiebung des an C-5 gebundenen Protons des Produktes 55 berechnen lassen:

δ = 5,23 ppm, von Huisgen gefundener Wert für H-Atom an C-5-Atom (δ = 4,77; Lit.:140)

δ =-2,4 ppm, Inkrement für eine Alkoxygruppe nach der Shoolery-Regel (Lit.:132)

δ =+1,6 ppm, Inkrement für Strukturelement $-NR_2$ (Lit.:132)

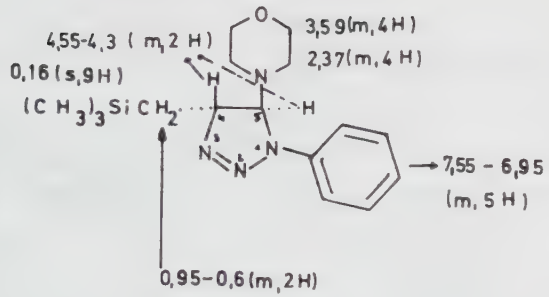
δ = 4,43 ppm, berechneter Wert für Proton an C-5

δ = 4,55 - 4,3 ppm (Multiplett) gefundener Wert für das Proton an C-5 der Verbindung 55

Damit ist eine ausgezeichnete Übereinstimmung von Theorie und Experiment gegeben und gleichzeitig ein Beweis für die Struktur 55 erbracht. Bei dem strukturisomeren Produkt 56 wäre für das Proton an C-5 eine wesentlich größere Tieffeldverschiebung zu erwarten gewesen (Nachbarschaft der Diazogruppe, sp^2-hybridisierter Stickstoff). Eine vollständige Zuordnung des Protonenspektrums ergibt sich nach folgendem Schema:

XY-Teil v.ABXY

^{1}H-NMR von 55 $CDCl_3$/TMS Integrt. + 10-fache Dehnung



AB-Teil v.ABXY

CH_2-Protonen diastereotop

Aufgrund höherer Ordnung ist das ABXY-System nicht einfach analysierbar. Aus dem 10-fach gedehnten Spektrum ergibt sich der XY-Teil als Dublett 1. Ordnung für 5-H, und als Dublett von Triplett für 4-H. Die Kopplung beträgt $J \ll 3$ Hz, was einer trans-Konfiguration von 4-H und 5-H entspricht.

Da es sich hier um ein wichtiges strukturchemisches Problem handelt, wurde zusätzlich zum Protonenresonanzspektrum noch ein ^{13}C-NMR-Spektrum aufgenommen (Abb.25).

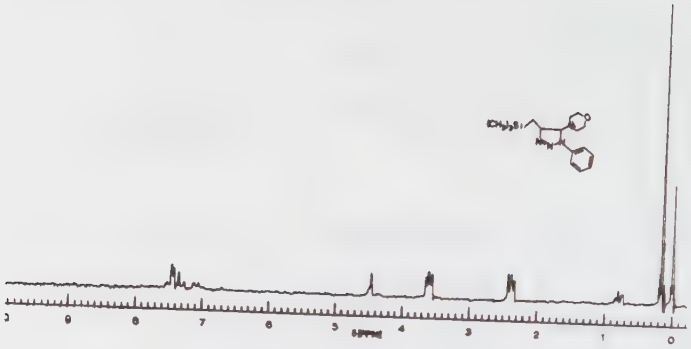


Abb. 24 ^{1}H-NMR-Spektrum von 55 i.$CDCl_3$

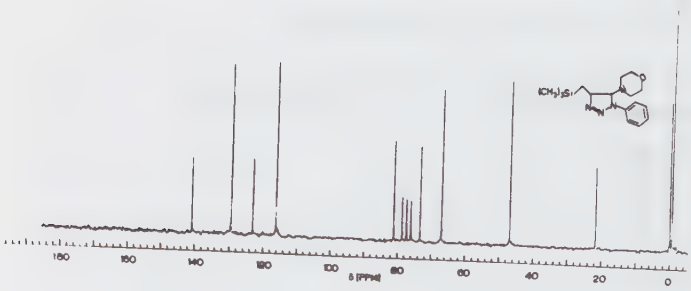
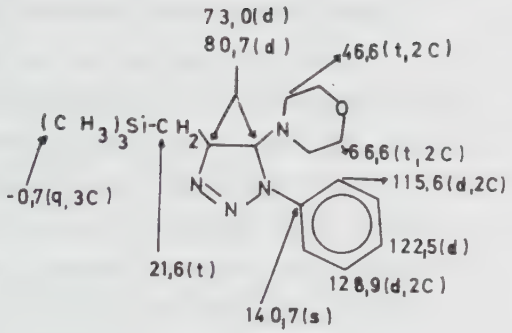
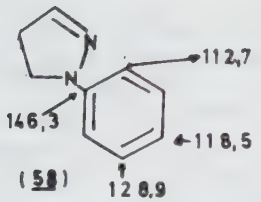


Abb. 25 ^{13}C-NMR-Spektrum von 55 i.$CDCl_3$

^{13}C-NMR
von 55
$CDCl_3$/TMS
OFF-Resonanz



Die Zuordnung der aromatischen C-Atome erfolgte im Vergleich zu einer bereits untersuchten Verbindung ähnlicher Struktur, dem 1-Phenyl-4,5-dihydropyrazol (58):



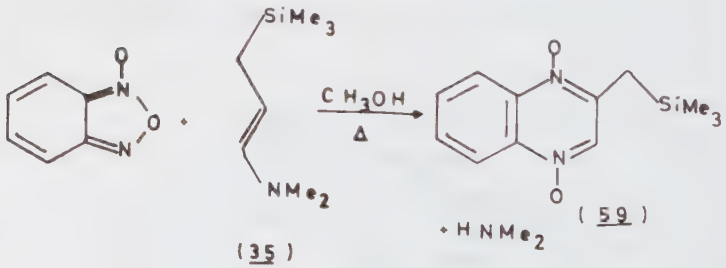
Lit.:141

Aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum läßt sich aus der Anzahl der Peaks gleichzeitig noch ablesen, daß nur ein Isomer entstanden war. IR- und Masenspektrum und die Elementaranalyse bestätigen die vermutete Struktur von 55.

III.4.6. (2+4)-Addition an Siliconeopentylenamine, 2-Methylchinoxalin-1.4-dioxid (59a)

Als besonders elektronenreiches Enamin - hervorgerufen durch den ausgeprägten hyperkonjugativen und induktiven Effekt der Siliconeopentylgruppe - sollte das Enamin 35 (siehe S.36) bei Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf ein geeignetes Dienophil sein. Diese Annahme bestätigte sich in jedem von uns untersuchten Fall. Als Diene sind hierbei besonders Heterodiene geeignet, wie z.B. Benzofuroxan[142,143]; (Gl.43):

Gl. 43 :



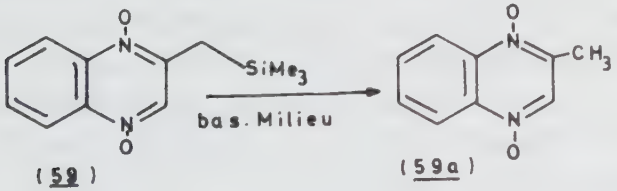
(35) (59)

Isoliert wurde aber in unserem Falle nicht das Produkt 59, das 2-[(Trimethylsilyl)methyl]-chinoxalin-1.4-dioxid, wie nach bekannten Reaktionen[142,143] mit kohlenstoffanalogen Enaminen zu erwarten gewesen wäre, sondern das entsilylierte Produkt 59a.

Diese Entsilylierung ist nur durch eine nucleophile Spaltung des Si-Atoms vom heteroanalogen

Benzylsilan 59 zu erklären. Von Benzylsilanen weiß man, daß sie sehr leicht von Basen gespalten werden[144]. Da wir in feuchtem, handelsüblichen Methanol als Reaktionsmedium gearbeitet haben, und da während der Reaktion die Base Dimethylamin freigesetzt wurde, ist die Entsilylierungsreaktion leicht zu verstehen; insbesondere dann, wenn man annimmt, daß das Si-Atom vom "Heterobenzylsilan" noch leichter abspaltbar ist als vom Benzylsilan. In der siliciumorganischen Chemie gilt nämlich die Regel, daß eine Si-C-Bindung um so leichter durch Basen zu spalten ist, je stabiler das Carbanion ist. Heteroatome sollten aufgrund ihrer höheren Elektronegativität stabilisierend wirken (Gl.44):

Gl. 44 :



(59) (59a)

Mit qualitativen Nachweisen ist im Produkt 59a kein Silicium mehr aufzufinden, und auch im ^{1}H-NMR-Spektrum fehlt das Signal der Trimethylsilylgruppe (Abb.26).

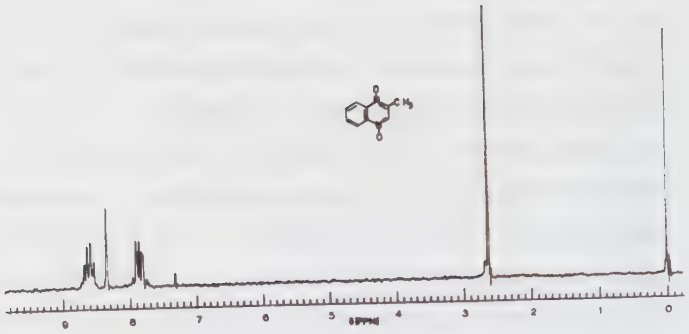
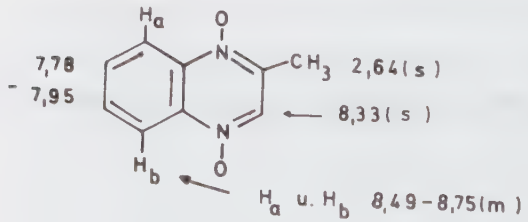


Abb. 26 ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-Methylchinoxalin-1,4-dioxids (59a) i.$CDCl_3$/TMS

Das Spektrum zeigt die Peaks der Protonen von 59a im erwarteten Bereich. Als weiterer Strukturbeweis kann die Tatsache gelten, daß die peri-Protonen des Aromaten (H_a und H_b) durch die Anisotropie der N-Oxidgruppe tieffeldverschoben werden. Die vollständige Zuordnung ergibt sich aus folgendem Schema:

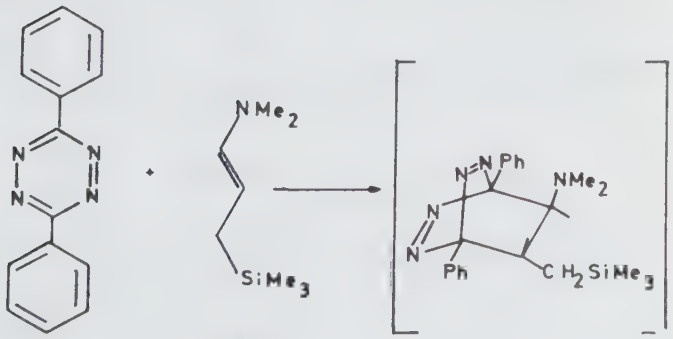


Der Schmelzpunkt der Verbindung 59a ist identisch mit dem in der Literatur[142] bereits publizierten, die 59a nach einer anderen Methode darstellten, so daß an der Identität der Verbindung 59a mit der vorgeschlagenen Struktur kein Zweifel mehr besteht.

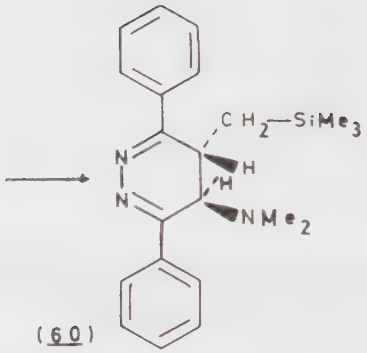
III.4.7. Reaktion von 3.6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin mit dem Siliconeopentylenamin 35

3.6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin ist als reaktives, elektronenarmes Heterodien bekannt[145,146], und da man im neutralen, aprotischen Medium arbeiten kann, sollte eine Diels-Alder-Reaktion ohne Abspaltung der Trimethylsilylgruppe verlaufen. Wenn die Reaktion in Analogie zu denen in der Literatur[146] aufgeführten verlaufen sollte, müßte Gl.45 gelten:

Gl. 45 :



(35)

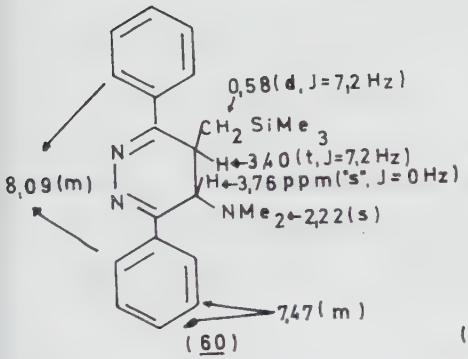


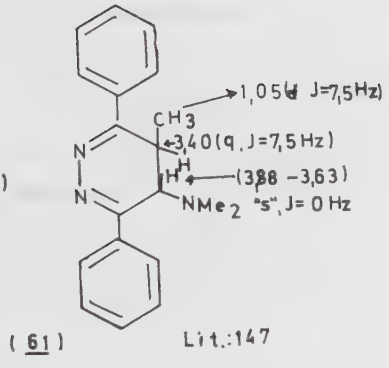
(60)

In der Tat war 4-N,N-Dimethylamino-3,6-diphenyl-5-[(trimethylsilyl)methyl]-4,5-dihydropyridazin (60) als gelbes, kristallines Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute isolierbar.

Die Strukturbestimmung von 60 wurde dadurch erleichtert, daß das entsprechende entsilylierte Produkt 61 schon seit einigen Jahren bekannt ist[147].

Nachfolgende Skizze gibt im Vergleich einige wichtige Strukturdaten und die vollständige Zuordnung des Protonenresonanzspektrums von 60 wieder:





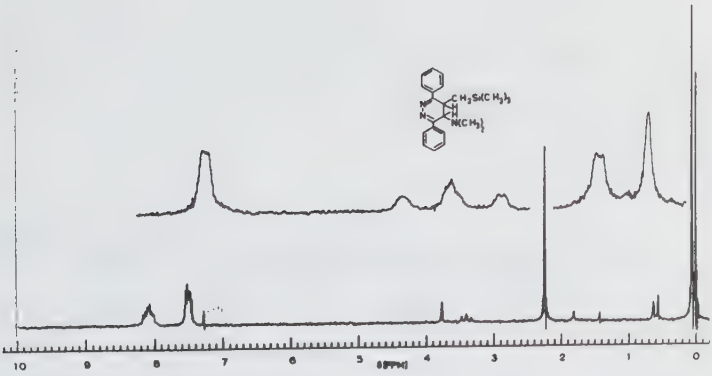


Abb. 27 ^{1}H-NMR-Spektrum von 60 i.$CDCl_3$

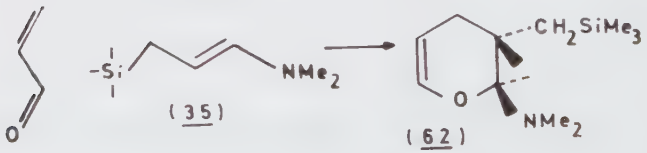
Die qualitativen und quantitativen Analysen bestätigen neben den weiterhin aufgenommenen Spektren (IR, MS) die Struktur von 60.

III.4.8. "Inverse" Diels-Alder-Reaktion des Siliconeopentylenamins 35 mit Acrolein

Ähnlich unproblematisch sollte auch eine Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf mit dem Heterodien Acrolein ablaufen. Unproblematisch, weil während der Reaktion in β-Position zum Si-Atom keine positive Ladung auftritt (Si-C-Spaltung aufgrund des β-Effektes) und weil im neutralen Medium gearbeitet wird (Baseninduzierte Si-C-Spaltung).

Die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von G. Opitz et al. schon im Jahre 1960 ausgeführt[148]. In Analogie zu deren Synthesen konnten wir aus dem Enamin 35 und Acrolein das 2-N,N-Dimethylamino-3-[(trimethylsilyl)methyl]-2,3-dihydropyran (62) nach Gl.46 gewinnen:

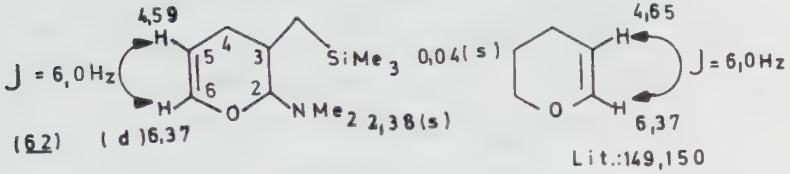
Gl. 46 :



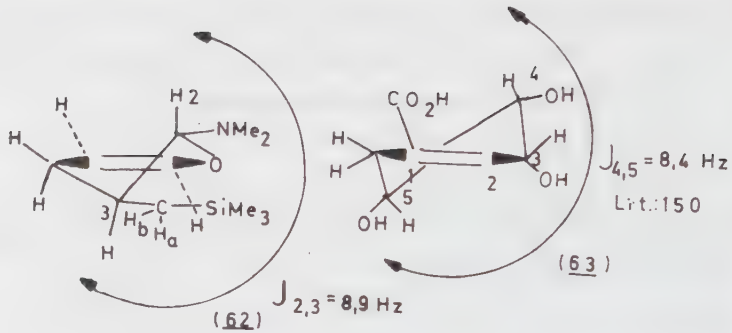
62 ist eine farblose Flüssigkeit, die in einer Ausbeute von etwa 80 % anfällt.

Das IR-Spektrum zeigt die typische Bande der C=C-Bindung (1655 cm^{-1}) und der Si-Methyl-

schwingung (1249 cm^{-1} und 840 cm^{-1}). Neben der korrekten Elementaranalyse bestätigte das ^{1}H-NMR-Spektrum, das im folgenden besprochen sei, die Struktur von 62:



Die Auswertung des Spektrums (Abb.28) wird auch hier durch den Vergleich mit ähnlichen, bekannten Molekülen erleichtert. Die Vinylprotonen des 2-N,N-Dimethylamino-3-[(trimethylsilyl)methyl]-2,3-dihydropyran (62) zeigen ein nahezu identisches Spektrum wie der Grundkörper das Dihydropyran. Auch die Protonenpeaks der Substituenten (CH_3-Si, δ = 0,04 ppm) und (NMe_2, δ = 2,38 ppm) liegen im erwarteten Bereich. Auch die Kopplungskonstante zwischen den Protonen - gebunden an C-2 und C-3 - ist empfindlich vom Diederwinkel abhängig, aber aufgrund ähnlicher Konformation mit der Kopplungskonstante zwischen den H-Atomen (gebunden an C-4 und C-5) der Shikimisäure 63 vergleichbar:



Die Protonen der Methylengruppe ($Me_3Si\text{-}C\underline{H}_2\text{-}$) sind magnetisch nicht äquivalent (H_a und H_b), da sie mit einem diastereomeren Proton koppeln (2 Dubletts).

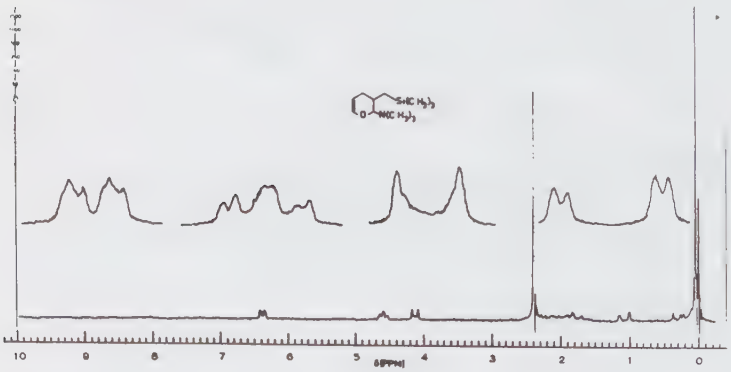


Abb. 28 ^{1}H-NMR-Spektrum des 2-N,N-Dimethylamino-3-[(trimethylsilyl)methyl]-2,3-dihydropyrans (62)

III.4.9. Synthese und Umsetzung eines Siliconeopentyl-enolethers mit Hexachlorcyclopentadien zu 70 (4+2)-Addition

In Analogie zu den zuletzt aufgeführten Reaktionen (III.4.6. - III.4.8.) sollte in einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf das elektronenarme Dien Hexachlorcyclopentadien 64 mit dem elektronenreichen "En", dem Enamin 35 umgesetzt werden, da die ausgezeichnete Reaktionsfähigkeit von Hexachlorcyclopentadien in Diels-Alder-Reaktionen ausreichend bekannt ist[145]. Bei dieser Reaktion konnten allerdings nur verharzte Produkte isoliert werden, die nicht weiter gereinigt werden konnten. Allerdings führte hier die Umsetzung mit dem strukturell ähnlichen Enolether 65 zum erwarteten Produkt.

(35) (65)

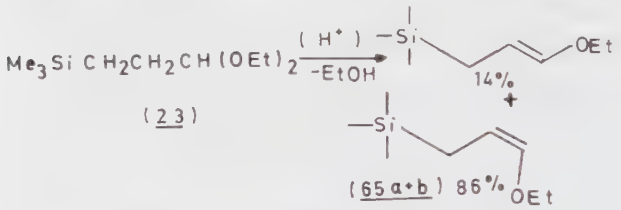
Bisher (III.4.6. - III.4.8.) verwandtes Reagens in Diels-Alder-Reaktionen

Elektronisch ähnlich strukturierter Enolether

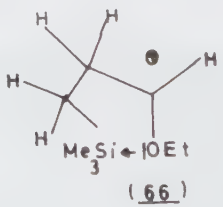
Beim Durchsehen der Literatur stellten wir jedoch fest, daß dieser Enolether 65 bisher noch nicht dargestellt worden war. Er war in guten

Ausbeuten nach der klassischen Enolethersynthese [71], durch Abspaltung von Alkohol aus dem von uns synthetisierten Acetal 23 zugänglich:

Gl. 47 :



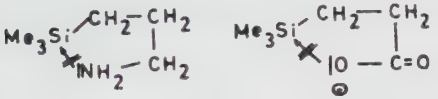
Entsprechend einem E_1-Mechanismus der Eliminierungsreaktion erhält man ein Isomerengemisch 65 a+b, welches zu unserem Erstaunen mehr cis- als trans-Isomeres enthielt. Wir vermuteten zunächst, daß diese Erscheinung auf eine Stabilisierung des Übergangszustandes 66 der E_1-Eliminierung durch das Si-Atom, welches mit dem Sauerstoffatom der Acetalgruppe in der cis-Konfiguration eine koordinative Wechselwirkung ausbilden könnte, zustande gekommen sei.



(66)

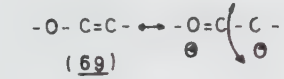
Solche koordinativen Wechselwirkungen sind bei alkylsubstituierten Siliciumverbindungen jedoch unbedeutend, wie

schon L.H. Sommer[152] am Beispiel der Verbindungen 67 und 68 nachwies:



(67) (68) Lit.152

Vielmehr ist es so, daß nach Formel 69 die Rotationsenergie um die C=C-Bindung gegenüber normalen Olefinen herabgesetzt ist:



(69)

Lit.:153

Unter den Synthesebedingungen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen cis- und trans-Form ein (Eliminierungstemperatur 180 - 200° C). Da die Gleichgewichtskonstante temperaturabhängig ist, ergibt sich bei dieser höheren Temperatur eine Dominanz der cis-Form. (Zur Thermodynamik der cis-trans-Isomerisierung von Enolethern siehe Lit.:153)

Der relative Anteil der geometrischen Isomeren konnte aus den Peakhöhen der Signale der entsprechenden C-Atome im ^{13}C-Kernresonanzspektrum bestimmt werden (Abb.29).

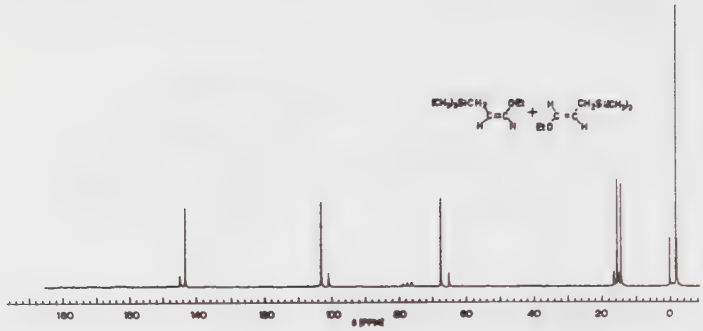


Abb. 29 ^{13}C-NMR-Spektrum von 65 a+b

Eine vollständige Zuordnung der Signale des ^{13}C-NMR-Spektrums ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Strukturelement		Chem. Verschiebung (ppm)
$=\underline{C}H-OEt$,	trans	144,6
	cis	143,0
$Me_3SiCH_2-\underline{C}H=$,	trans	100,3
	cis	102,5
$=C-O-\underline{C}H_2-CH_3$,	trans	64,6
	cis	67,0
$Me_3Si-\underline{C}H_2-CH=$,	trans	16,3
	cis	14,2
$=CH-O-CH_2-\underline{C}H_3$,	trans	14,9
	cis	15,3

(Die eindeutige Zuordnung der Peaks ergab sich mit Hilfe eines parallel aufgenommenen OFF-Resonanz-Spektrums)

Aber auch das Protonenresonanzspektrum zeigt noch eindeutiger das vermehrte Vorliegen der cis-Form (Abb.30). Während die cis-Protonen mit J = 6,2 Hz koppeln (große Peaks), koppeln die trans-Protonen (kleine Peaks) dem erwarteten Wert gemäß mit J = 12,5 Hz.

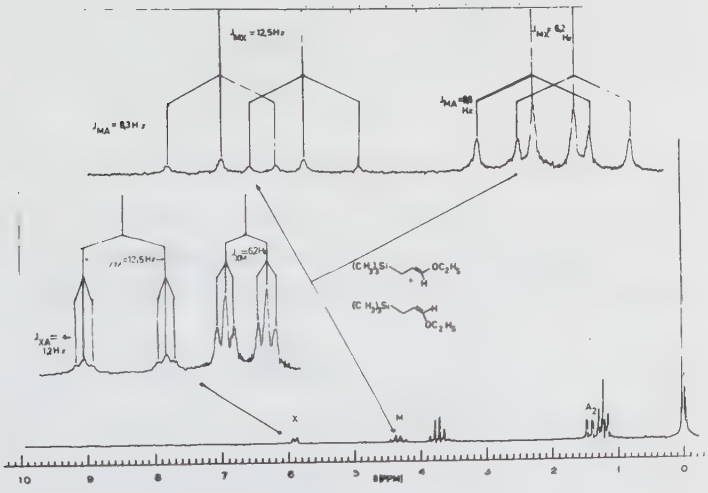


Abb. 30 ^{1}H-NMR-Spektrum des Isomerengemisch 65 a+b

Die schon erwähnte Additionsreaktion mit Hexachlorcyclopentadien 64 gestaltete sich mit diesem Enolether im Gegensatz zum Enamin 35 problemlos. Es gelang sogar durch sorgfältiges Umkristallisieren, das Reaktionsprodukt zu isolieren, was aus der cis-Form entstanden war, so daß als Endprodukt der im folgenden beschriebenen Reaktion (Gl.48) nur ein Isomeres isoliert werden konnte:

Gl. 48 :

(64) (65a+b) (70)

Die Struktur von 70 kann schon hinreichend über das Protonenresonanzspektrum bewiesen werden (Abb.31):

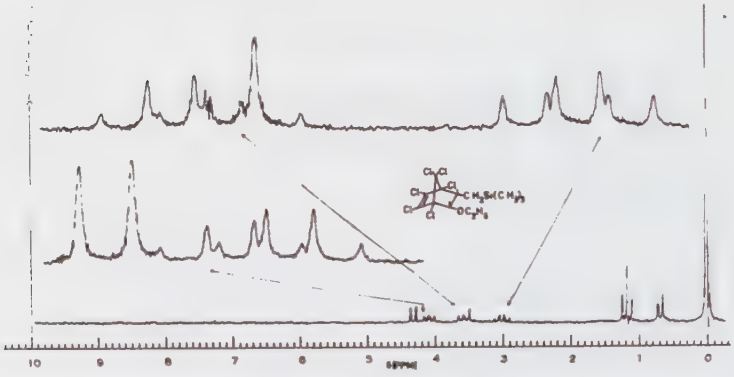
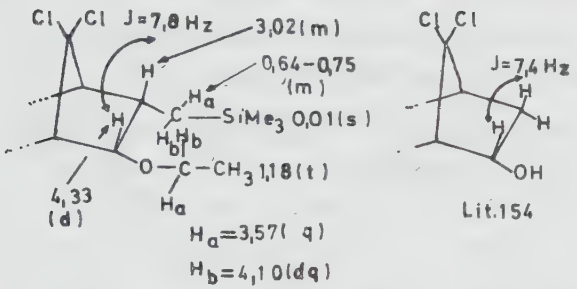


Abb. 31 ^{1}H-NMR-Spektrum des 1.2.3.4.7.7-Hexachlor-5-ethoxy-6-[(trimethylsilyl)-methyl]-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (70)

Obwohl die Verbindung 70 nur wenig Protonen enthält, erhält man ein relativ komplexes Spektrum. Dies ist auf die Anwesenheit zweier im Ringsystem gebundener asymmetrischer C-Atome zurückzuführen, so daß die benachbart gebundenen H-Atome der Methylengruppe diastereotop sind

.und kompliziertere Spinsysteme ergeben:



So spalten die Peaks der am Si-Atom gebundenen Methylengruppenprotonen (H_a und H_b) zu einem Triplett auf, da sich durch Kopplung mit dem benachbarten Proton des Ringsystems ein ABX (fast A_2X)-Spinsystem extrem höherer Ordnung ergibt. Auch die Methylenprotonen der Ethoxygruppe sind diastereotop und spalten als zwei Dubletts von Quartetts auf (δ = 3,57 und 4,10 ppm). Bemerkenswert ist die Kopplungskonstante der am Ringsystem beteiligten Protonen (δ = 3,02 und 4,33 ppm; J = 7,8 Hz), da ein Vergleichswert zu einer bereits publizierten Verbindung existiert (siehe Schema; Lit.:154). Hier liegt die Kopplungskonstante analoger Protonen bei 7,4 Hz. Das Triplett der Methylengruppe der Ethoxygruppe (δ = 1,18 ppm) und das Singulett der Methylengruppenprotonen der Trimethylsilylgruppe (δ = 0,01 ppm) liegen bei erwarteten Werten der chemischen Verschiebung, so daß die vorgeschlagene Struktur in Einklang mit den anderen spektroskopischen Befunden als gesichert gelten kann.

III.5. Heterocyclen durch elektrophilen Angriff an das C-2-Atom der Trimethylsilylmethylenamine

III.5.1. 5-Hydroxy-2-N-morpholino-3-[(trimethylsilyl)-methyl]-2,3-dihydrobenzo[b]furan (71)

Die Richtung der dipolaren Addition an die Trimethylsilylmethylenamine 35 und 36 wies auf eine Polarisierungsrichtung der C=C-Bindung hin, die der der Kohlenstoffanaloga entspricht (siehe Skizze Formel 46, S.53).

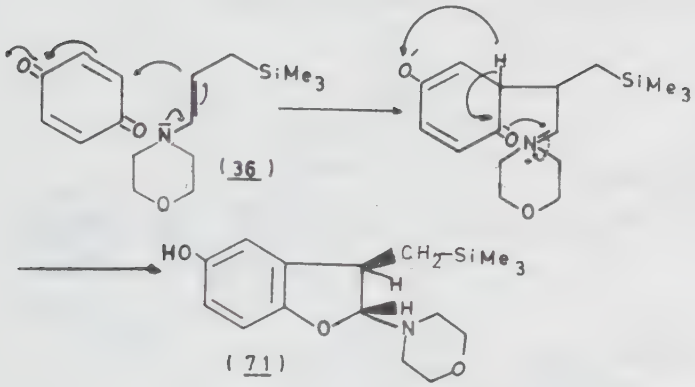
Zusätzlich ist am C-2-Atom der Doppelbindung durch den starken induktiven Effekt der "Siliconeopentylgruppe" (Me_3Si-CH_2-) eine erhöhte negative Ladungsdichte zu erwarten:

$$Me_3SiCH_2-\overset{\delta-}{C}=\overset{\delta+}{C}-N< \xleftarrow{+I} Me_3SiCH_2-\overset{-}{C}-\overset{+}{C}=N< \quad (\ 46\ )$$

Das C-2-Atom der Siliconeopentylenamine sollte also für elektrophile Angriffe besonders geeignet sein. Im folgenden wird sichtbar werden, daß diese C-2-Position sogar wesentlich reaktiver ist als die der entsprechenden Kohlenstoffanaloga. In ähnlichen Ausbeuten wie bei den Kohlenstoffanaloga verlief zunächst die folgende Michael-Synthese mit p-Benzochinon, deren allgemeiner Verlauf schon im Jahre 1966 beschrieben worden ist (Lit.:155). Überträgt man den von dem Autor[155)] vorgeschlagenen Mechanismus auf die Reaktion von p-Benzochinon mit dem von uns hergestellten Enamin 36, so er-

gibt sich folgende Reaktion:

Gl. 49 :

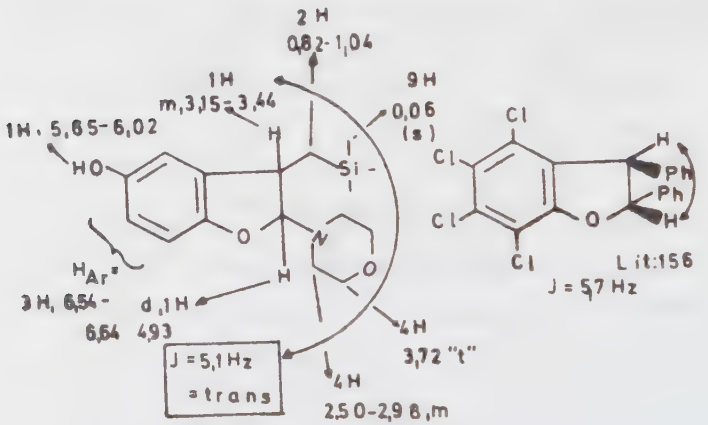


Wir halten einen radikalischen Mechanismus für ebenso wahrscheinlich, da das Enamin 36 schon langsam durch Luftsauerstoff oxidiert wird, und sich in Gegenwart des starken Oxidationsmittels p-Benzochinon eine Redoxreaktion über radikalische Zwischenstufen ergeben sollte. Nähere Untersuchungen bezüglich des Mechanismus der obigen Reaktion wurden jedoch nicht unternommen.

Das Produkt (71), das 5-Hydroxy-2-N-morpholino-3-[(trimethylsilyl)methyl]-2,3-dihydrobenzo[b]furan konnte neben geringen Mengen Hydrochinon in 55 %iger Ausbeute isoliert werden.

Die in der Strukturformel 71 eingezeichnete trans-Konfiguration des an dem Dihydrofuranring gebundenen organischen Restes (in unserem Fall die Siliconeopentylgruppe) und des Morpholinrestes war im Reaktionsprodukt mit herkömmlichen Enaminen bislang noch nicht geklärt

worden[155]. Mit Hilfe der Protonenresonanzspektroskopie gelang es uns, anhand der Kopplungskonstanten der am Dihydrofuranring gebundenen Protonen die Stereochemie dieses Strukturteils eindeutig zu klären:



Dabei konnten wir den von uns gefundenen Wert für die Kopplungskonstante transständiger Protonen am Dihydrofuranring mit einem bereits von R. Huisgen et al.[156] gefundenen Wert (J = 5,7 Hz) vergleichen (siehe obige Skizze!). Die vollständige Auswertung des Protonenresonanzspektrums (Skizze) erbrachte die erwarteten Signale.

Bemerkenswert ist - und dies ist gleichzeitig ein weiterer Strukturbeweis - daß die Protonen der am Silicium gebundenen Methylengruppe nicht als Dublett (ein benachbartes Proton) erscheinen, wie zunächst zu erwarten gewesen wäre, sondern wegen des benachbarten Asymmetriezentrums als diastereotope Protonen als Multiplett auf-

treten (Abb.32):

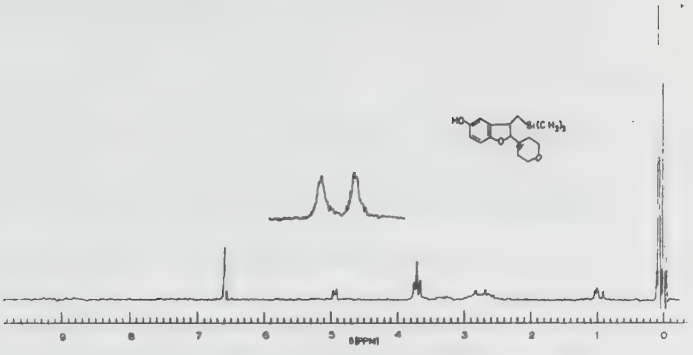


Abb. 32 ^{1}H-NMR-Spektrum des 5-Hydroxy-2-N-morpholino-3-[(trimethylsilyl)methyl]-2,3-dihydrobenzo[b]furan (71)

Ein hier nicht abgebildetes ^{13}C-NMR-Spektrum (siehe experimenteller Teil) sowie das Massen- und IR-Spektrum bestätigen weiterhin die vorgeschlagene Struktur von 71.

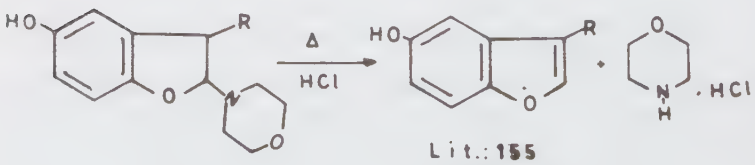
III.5.2. Eliminierung von Morpholin aus dem 5-Hydroxy-2-N-morpholino-3-[(trimethylsilyl)methyl]-2,3-dihydrobenzo[b]furan (71) unter Entsilylierung

Bisher galten bei den ausgeführten Heterocyclensynthesen enge Analogien zu den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen, wenn auch zum Teil in unerwarteter Weise, wie bei der Synthese des Thiazols 41 (nucleophiler Angriff in ß-Position zum Si-Atom).

Daß die Heterocyclensynthesen auch unter Entsilylierung verlaufen können, zeigte schon die Synthese des Chinoxalindi-N-oxids, bei der die Trimethylsilylgruppe vermutlich nucleophil abgespalten wurde. Eine elektrophile Entsilylierung ist bei der nun folgenden Synthese wahrscheinlich. Sie ist eine Folge des ß-Effektes.

Von den 2-Amino-2.3-dihydrobenzo[b]furanen war bekannt, daß sie sich durch Kochen mit Salzsäure unter Aminabspaltung leicht in die entsprechenden Benzofurane umwandeln lassen:

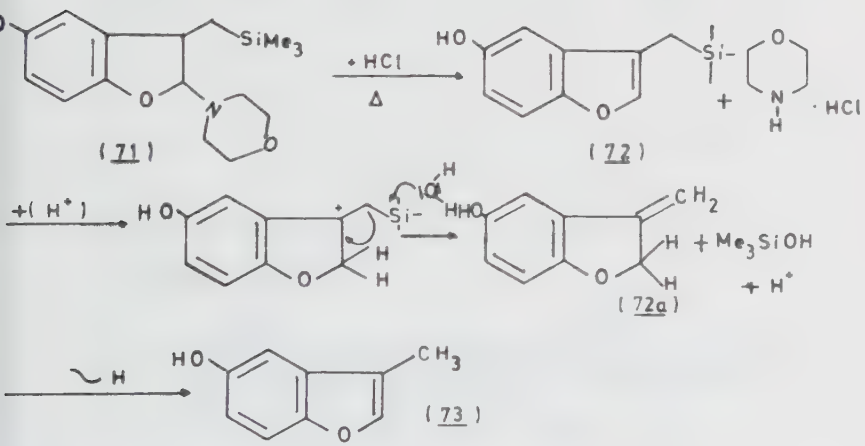
Gl. 51 :



Lit.: 155

Bei der Anwendung dieser Reaktion auf das von uns synthetisierte 5-Hydroxy-2-N-morpholino-3-[(trimethylsilyl)-methyl]-2,3-dihydrobenzo[b]furan (71) konnte allerdings nur das entsilylierte Produkt, das 5-Hydroxy-3-methyl-benzo[b]furan (73) neben massenspektroskopisch festgestellter Spuren silylierten Produktes isoliert werden. Für diese Reaktion schlagen wir folgenden Mechanismus vor:

Gl. 50 :



Bei dieser Reaktion ist anzunehmen, daß zunächst das silylierte Produkt 72 entstand, welches auch - zwar nur in geringen Mengen - nachweisbar war. Dieses substituierte Benzofuran 72 stellt gleichzeitig ein Allylsilan dar, von denen bekannt ist[2], daß sie durch Elektrophile in γ-Position angegriffen werden, wobei dann in ß-Stellung ein Carbeniumion entsteht. Nach den Regeln des ß-

Effektes erfolgt dann - insbesondere in Gegenwart einer harten Base (hier Wasser) - eine Fragmentierung der Si-C-Bindung. Das Produkt 72a isomerisiert sich dann zur aromatischen Verbindung.

Obwohl der Schmelzpunkt von 73 bereits in der Literatur angegeben wurde[155], und somit eine Vergleichsmöglichkeit bestand, wurde die Identität von 73 mit dem 5-Hydroxy-3-methylbenzo[b]furan noch mittels des ^{1}H-NMR-Spektrums (bislang unpubliziert) bestätigt:

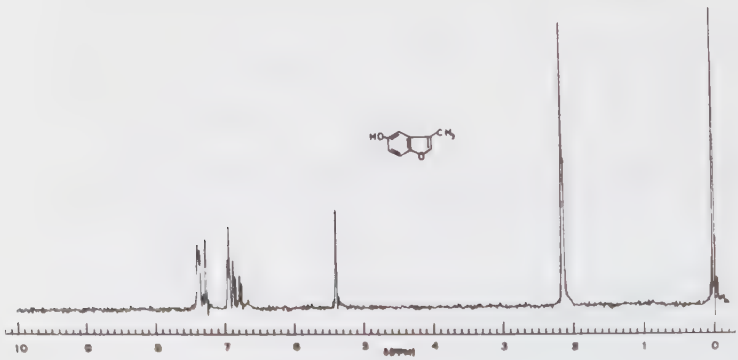


Abb. 33 ^{1}H-NMR-Spektrum des 5-Hydroxy-3-methylbenzo[b]furans (73)

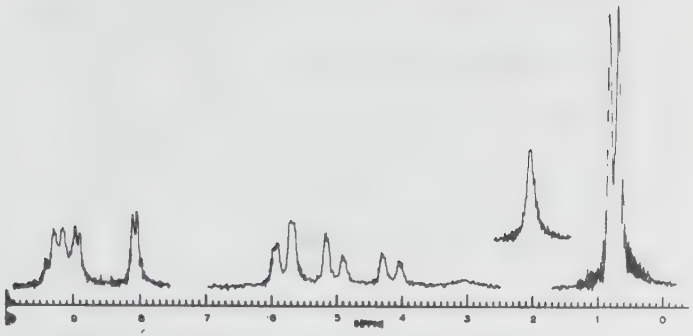
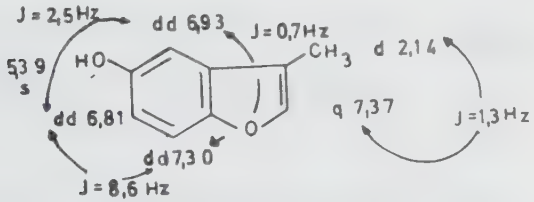


Abb. 34 10-fache Dehnung der Peaks des Spektrums von Abb. 33

Die vollständige Zuordnung der Peaks ergibt sich aus folgendem Schema:

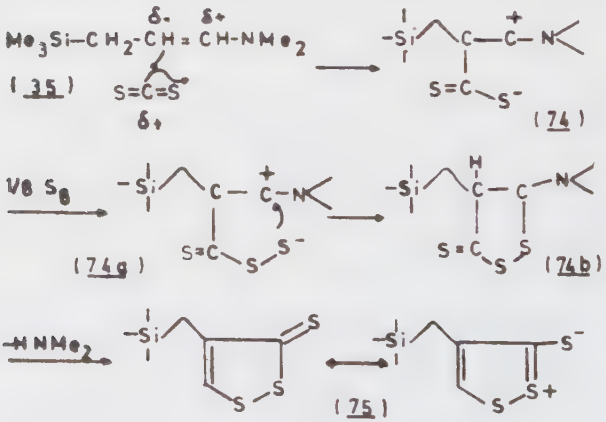


Zusätzlich ist im Massenspektrum der Molekülionenpeak zu sehen, so daß die Struktur der Verbindung 73 geklärt sein dürfte.

III.5.3. Darstellung des 4-[(Trimethylsilyl)methyl]-trithions (75) durch elektrophile Addition von Schwefelkohlenstoff an das 1-N,N-Dimethyl-3-(trimethylsilyl)propen (1) (35). (35)

Obwohl der Mechanismus der Trithionsynthese unseres Wissens noch nicht in der Literatur diskutiert wurde, halten wir folgenden Mechanismus für wahrscheinlich:

Gl. 52 :



Vermutlich ist der erste Schritt der Synthese der Angriff des elektrophilen Kohlenstoffatoms des Schwefelkohlenstoffmoleküls am stark negativ polarisierten C-Atom der Enamindoppelbindung, wodurch eine zwitterionische Stufe 74 ausgebildet wird. Der nächste Schritt wäre die Spaltung eines Schwefelmoleküls durch den negativ geladenen, nucleophilen Schwefel der Zwischenstufe

74, ähnlich der Spaltung von elementarem Schwefel durch Sulfitionen. Aus dieser dipolaren Struktur 74a kann sich nunmehr ein Fünfring 74b bilden. Durch Abspaltung von Amin bildet sich das ungesättigte Produkt 75. Wir fanden in 40 %iger Ausbeute nur das silylierte Produkt 75. Wie aus der Resonanzformel für 75 hervorgeht, besitzt das Produkt aromatische Eigenschaften. Es wäre von großem Interesse zu prüfen, inwieweit das Produkt 75 als Benzylsilananaloges reagiert, oder ob es die präparativ wertvollen Eigenschaften offenkettiger Allylsilane zeigt[157].

Bei dieser Synthese wurde nach einer allgemeinen Präparationsvorschrift von R. Mayer et al.[158] verfahren.

Da das Endprodukt 75 nur drei Sorten von Protonen enthält, gestaltet sich die Interpretation des ^{1}H-NMR-Spektrums äußerst einfach:

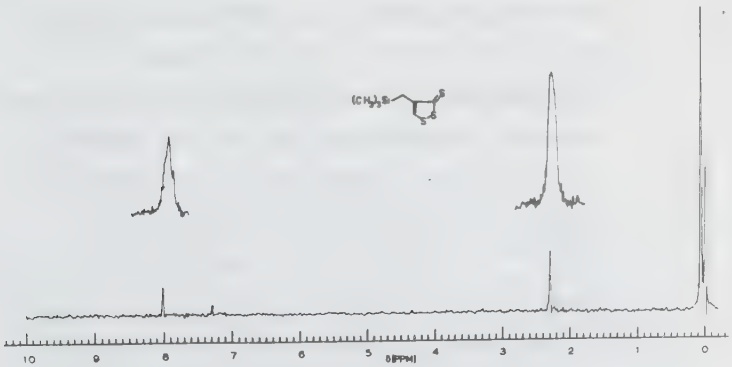
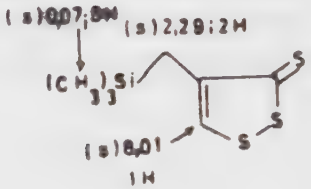


Abb. 35 ^{1}H-NMR-Spektrum des 4-[(Trimethylsilyl)methyl]trithions (75)

Die Zuordnung der drei Peaks ergibt sich nach folgendem Schema:



Auch das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak (m/e=220) und den für Trimethylsilylverbindungen typischen Peak der entmethylierten Spezies (M-15; m/e=205) und auch den Peak des Trimethylsilylrestes (m/e=73).

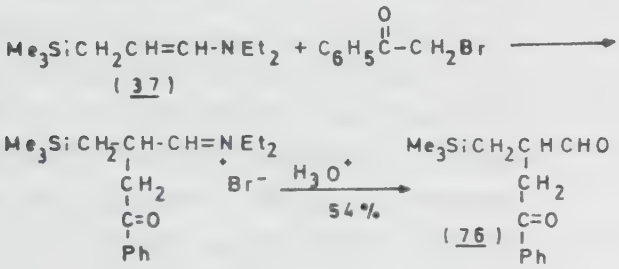
III.5.4. Alkylierung des C-2-Atoms eines Siliconeopentylenamins 37 mit Phenacylbromid; 3-Benzoyl-2-[(trimethylsilyl)methyl]propionaldehyd (76)

Ketonenamine können in ß-Position zur Aminofunktion elektrophil alkyliert werden[159]. Überträgt man dieses Verfahren jedoch auf Aldoenamine, so erhält man nur geringe Ausbeuten an gewünschtem Produkt und hauptsächlich N-Alkylierungs- und Aldokondensationsprodukte[160-163]. Bei Anwendung besonders sperriger Substituenten am N-Atom (Enamine aus n-Butylisobutylamin) konnten dann auch Aldoenamine in befriedigenden Ausbeuten mit Alkyljodiden alkyliert werden[164].

Wie schon diskutiert, ist bei den von uns syn-

thetisierten Siliconeopentylenaminen 35 - 37 die 2-Stellung besonders elektronenreich (siehe Skizze Formel 46, S.53). In der Tat gelingt es schon bei dem 1-N,N-Diethyl-3-(trimethylsilyl)propen (1) (37), diese Position elektrophil zu alkylieren:

Gl. 53 :



Nach entsprechender Aufarbeitung des Alkylierungsproduktes erhält man die 1,4-Dicarbonylverbindung in 54 %iger Ausbeute in kristalliner Form. Dieses Produkt 76 ist allerdings stark zur Autoxidation befähigt, so daß ein später aufgenommenes ^{1}H-NMR-Spektrum bereits die Anwesenheit von Carbonsäure anzeigt.

Der Strukturbeweis dieser Verbindung ist daher auf das IR- und Massenspektrum gestützt. Ein zusätzlicher Strukturbeweis und darüber hinaus eine präparative Methode zur Gewinnung eines Siliconeopentylpyrrols 77 ist die Derivatbildung mit Anilin entsprechend der Knorrschen Pyrrolsynthese, die ausführlicher im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

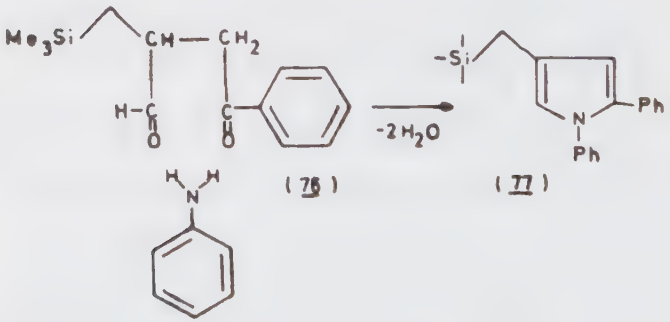
Weitere Heterocyclensynthesen aus dieser 1,4-Dicarbo-

nylverbindung 76, wie etwa die Furan- oder Thiophensynthese wurden noch nicht ausprobiert.

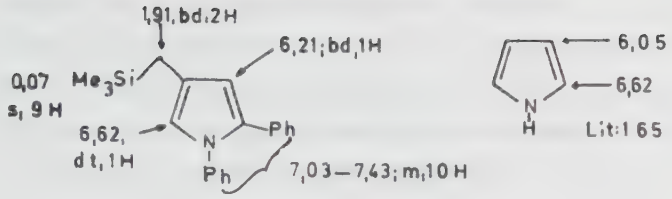
III.5.5. 1,2-Diphenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]-pyrrol (77)

Vom Aufwand her einfach gestaltete sich die Darstellung des Pyrrols 77; es war durch einfaches Schütteln einer Lösung der 1,4-Dicarbonylverbindung 76 in äquimolarer Menge Anilin unter Zusatz katalytischer Mengen Essigsäure zugänglich. Bei diesem Verfahren fiel das Produkt gleich kristallin in 95 %iger Ausbeute an, entsprechend der Gleichung 54:

Gl. 54 :



Auch hier lieferte das ^{1}H-NMR-Spektrum eine eindeutige Aussage über die Struktur. Beim Vergleich mit dem Spektrum des Grundkörpers Pyrrol (Lit.:165) ergeben sich zum Teil identische chemische Verschiebungen (siehe Skizze!):



Neben den aromatisch gebundenen Protonen der Phenylsubstituenten (δ = 7,03 - 7,43 ppm; 10 H) werden im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb.36) die Peaks der beiden am Pyrrol gebundenen Protonen (δ = 6,21 und δ = 6,62 ppm) sichtbar, die durch Long-range-Kopplung untereinander mit J = 2 Hz koppeln und zusätzlich mit der Methylengruppe der Siliconeopentylgruppe (J = 0,7 Hz) koppeln (Allylkopplung).

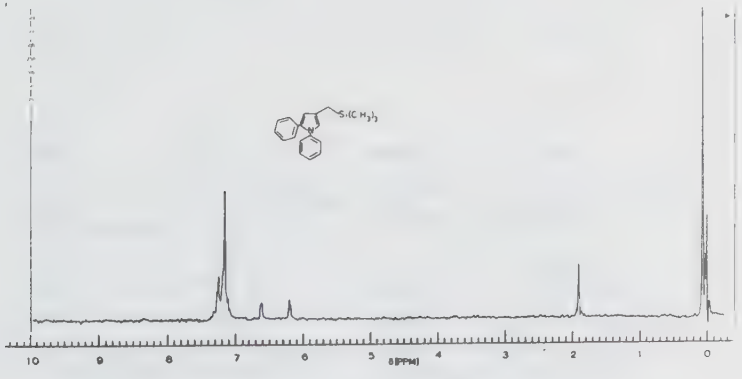


Abb. 36 ^{1}H-NMR-Spektrum von 77

Da es sich um eine aromatische Verbindung handelt, tritt im Massenspektrum der Molekülionenpeak (m/e=305) neben

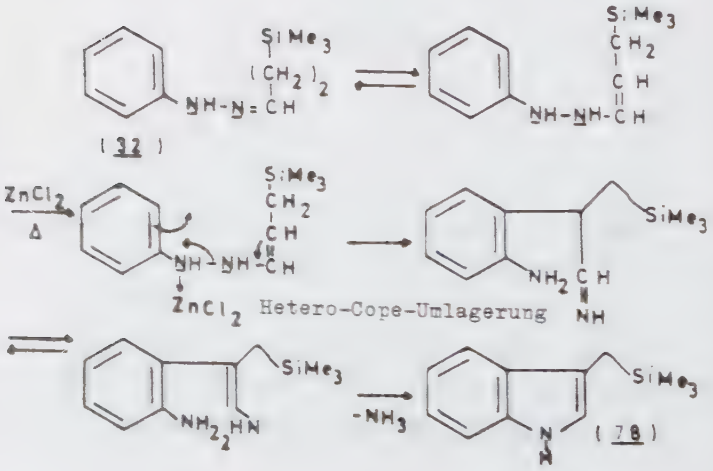
dem Peak der für Trimethylsilylverbindungen typischen Fragmentierung M-15 = M-CH_3 (hier m/e=290) auf. Weitere Peaks (m/e=232 = M-TMS) und (m/e=77 = Phenyl) sowie (m/e=73 = TMS) erhärten die vorgeschlagene Struktur von 77, dem 1,2-Diphenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]-pyrrol.

III.6. Heterocyclen durch pericyclische Reaktionen

III.6.1. 3-[(Trimethylsilyl)methyl]indol (78)

Entsprechend der Fischerschen Indolsynthese[169] konnten wir aus dem Phenylhydrazon des 3-(Trimethylsilyl)propionaldehydes (32) mittels Zinkchlorid als Lewissäure (Katalysator) 3-[(Trimethylsilyl)methyl]indol (78) neben ca. 5 % entsilyliertem Produkt (Skatol) gewinnen (Gl. 55):

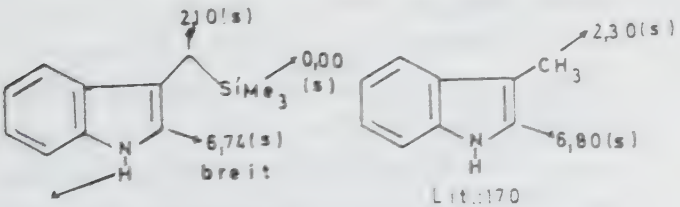
Gl. 55 :



Bei dieser Reaktionsfolge ist 78 in 21 %iger Ausbeute erhältlich. Im Gegensatz zu anderen entsilylierten Produkten 59a und 73 ist hier die Entsilylierung, die bei höherer Reaktionstemperatur stark zunimmt, nicht leicht erklärbar, da in dem oben aufgeführten Reaktionscyclus (Gl.55) nicht feststeht, ob in ß-Stellung zum Si-Atom eine positive Partialladung auftritt.

Andererseits ist auch bekannt[3)], daß selbst bei gesättigten Alkylsilanen in Gegenwart einer Lewissäure (z.B. $AlCl_3$) eine Entsilylierungsreaktion auftreten kann. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß im Massenspektrum des Nebenproduktes mehrfach silylierte Indole nachweisbar waren, was auf das Auftreten von Trimethylsilylkationen schließen läßt.

Die kernresonanzspektroskopische Untersuchung wurde auch hier durch den Vergleich mit dem bereits publizierten ^{1}H-NMR-Spektrum von 3-Methylindol (Skatol) erleichtert:



Auch die Feinaufspaltungen des N-H-Protons und des

Benzolkerns stimmen mit dem des Skatols[170] überein.

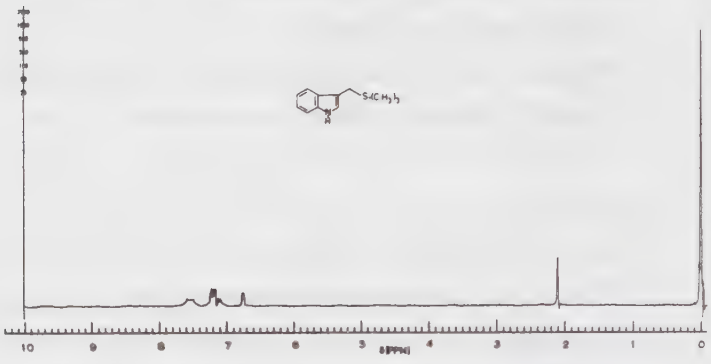
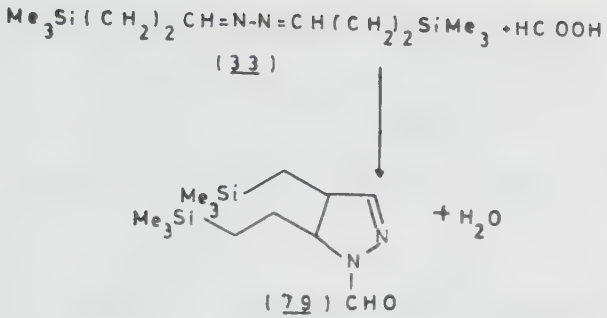


Abb. 37 ^{1}H-NMR-Spektrum von 3-[(Trimethylsilyl)methyl]indol (78)

III.6.2. 1-Formyl-5-[(trimethylsilyl)ethyl]-4-[(trimethylsilyl)methyl]-4,5-dihydropyrazol (79)

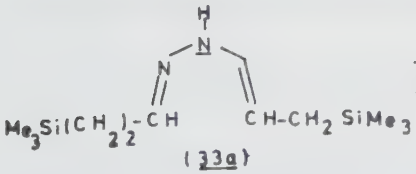
Obwohl die Reaktion zwischen Azinen und Ameisensäure (und auch andere Säuren) schon länger als 25 Jahre bekannt ist (Lit.:171), liegen nach unserem Wissen bis dato keine mechanistischen Untersuchungen vor. Die Reaktion zwischen dem von uns synthetisierten Aldazin 33 und Ameisensäure verlief jedenfalls analog zu den in der Literatur[171] angegebenen Reaktionen zu einem 4,5-Dihydropyrazol-1-aldehyd (79):

Gl. 56 :



Die Tatsache, daß bei dieser Reaktion kein Trimethylsilylrest abgespalten wird, deutet darauf hin, daß während der Reaktion in ß-Stellung keine positive Ladung auftrat. Wir halten eine elektrocyclische Reaktion der Enolform 33a des Azins für wahrscheinlich:

Gl. 57 :

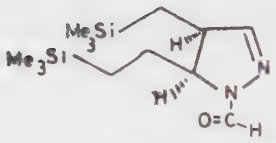


1. elektrocyclischer Ringschluß (6e, disrot.)

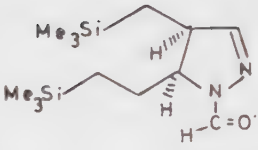
2. Amidbildung → 79

6$\tilde{\pi}$-Elektronensystem, Heteropentadienylanionenanalog

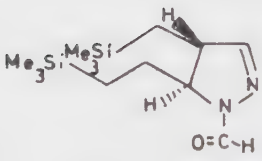
Da die Drehung um die N-C-Achse der Formylgruppe durch Elektronendelokalisation eingeschränkt ist, sind theoretisch vier diastereomere Formen zu erwarten; 79a - 79d:



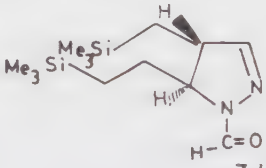
(79a) cis,E



cis,Z (79b)



(79c) trans,E



trans,Z (79d)

Im Gaschromatogramm und insbesondere auch im ^{13}C-Kernresonanzspektrum waren aber nur zwei Isomere auffindbar. Diese konnten allerdings nicht eindeutig zugeordnet werden; eine sichere Isomerenzuordnung ist vermutlich nur durch Isomerentrennung oder chemische Umwandlung möglich.

Die Zuordnung der Peaks ergibt sich aus folgender Tabelle:

Beobachtet 2 Isomere im Verhältnis von ca. 3:1

Hauptisomer			Nebenisomer		
160,2	d	CHO	160,4	d	CHO
152,8	d	C-3	154,0	d	C-3
64,4	d	C-5	59,8	d	C-5
47,9	d	C-4	45,7	d	C-4
26,1	t	$\underline{C}H_2CH_2SiMe_3$	21,4	t	$\underline{C}H_2CH_2SiMe_3$
21,2	t	$\underline{C}H_2SiMe_3$	12,1	t	$\underline{C}H_2SiMe_3$
10,2	t	$\underline{C}H_2SiMe_3$	12,0	t	$\underline{C}H_2SiMe_3$
-0,8	q	$SiMe_3$	-1,1	q	$SiMe_3$
-1,9	q	$SiMe_3$	-1,9	q	$SiMe_3$

Die Signalzuordnungen erfolgten durch selektive ^1H-Entkopplungen und Aufnahme des gekoppelten Spektrums.

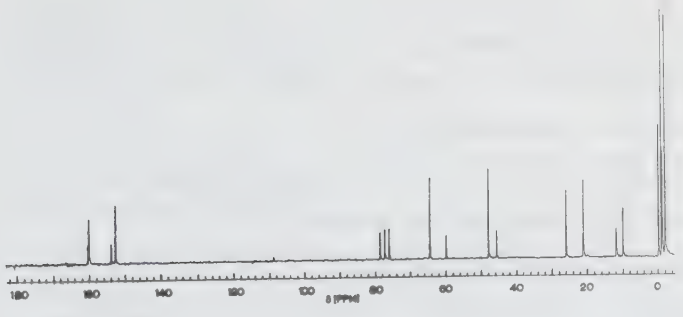


Abb. 38 ^{13}C-NMR-Spektrum von 79

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Gerät SMP 20 der Fa. Büchi (nach Dr. Tottoli) im offenen Röhrchen bestimmt; sie sind nicht korrigiert.

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte mit dem 25,2/100 MHz-XL 100 Gerät der Fa. Varian.

Für die Aufnahme der IR-Spektren stand ein IR-Gitterspektrometer F 521 der Fa. Perkin Elmer zur Verfügung.

Die massenspektrometischen Analysen wurden mit Hilfe eines Varian-Mat CH 50 der Fa. Varian durchgeführt.

Falls erforderlich, wurde gaschromatographisch vorgetrennt über ein mit dem Varian-Mat CH 50 gekoppeltes HP 5750 der Fa. Hewlett-Packard.

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem HP-5710 A Gerät der Fa. Hewlett-Packard durchgeführt; als stationäre Phase diente Silicongummi (SE 30, SE 52) auf Chromosorb. Die Anzeige erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor.

Alle Arbeiten mit Silanen und Boranen wurden in argongespülten Apparaturen ausgeführt.

Für die Autoklavenreaktionen wurde ein V4A-Edelstahl-Autoklav der Fa. Roth mit 300 ml Arbeitsvolumen und Feinsilberdichtungen verwendet.

Die Elementaranalysen führte das analytische Laboratorium der Fa. A. Bernhard, Engelskirchen und das Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf aus. Einige Analysen wurden auch von der Fa. Henkel erstellt.

Beschreibung der Versuche

Oxidationsversuch von 2-(Di-n-butyl-methylsilyl)ethanol
Synthese von (Di-n-butyl-methyl)disiloxan (11)

8,5 g (0,042 Mol) 2-(Di-n-butyl-methylsilyl)ethanol (10) (siehe S.118) und 23,7 g (0,063 Mol) Dipyridiniumdichromat werden in 60 ml absol. Methylenchlorid miteinander unter Rühren vermischt, wobei sich die Suspension geringfügig erwärmt. Man rührt unter Luftfeuchtigkeitsausschluß 22 h bei Raumtemperatur und versetzt anschließend mit 100 ml Pentan. Zur weiteren Fällung gelöster fester Anteile wird noch für wenige Minuten gerührt. Den Niederschlag filtriert man durch ein gewöhnliches Faltenfilter und wäscht mit etwas Pentan nach. Der Pentanextrakt lieferte nach einer Filtration über eine Kieselgelsäule (l = 35 cm, ⌀= 2,5 cm) und anschließender Eluierung mit Pentan nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum 8,6 g (62 %) einer farblosen Flüssigkeit.

Kugelrohrdestillation im Wasserstrahlvakuum ergab das analysenreine Produkt 11.

$C_{18}H_{42}OSi_2$ (330,704) Sdp. 143-148°C/17 Torr
n_D^{20} = 1,4362

IR (Film) : 2960, 2920 (C-H,aliph.),
1465 (C-H,Deform.),
1252 ($Si-CH_3$),
1065 cm^{-1} (Si-O-Si)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) ohne TMS : δ: -0,158 (2C, Si-$\underline{C}H_3$), 13,91 (4C, $\underline{C}H_3$-CH_2-CH_2), 17,04 (4C, Si-$\underline{C}H_2$-CH_2-), 25,76 und 26,70 (8 C, Si-CH_2-$\underline{C}H_2$-$\underline{C}H_2$-CH_3) 77,0, $\underline{C}DCl_3$)

MS (70 eV); m/e : 315 (< 1%; M^+-CH_3), 273 (M^+-C_4H_9; 46%), 217 (100%; M^+-CH_3-C_4H_8)

$C_{18}H_{42}OSi_2$ (330,704) Ber. C 65,38 H 12,80
Gef. C 65,7 H 12,8

2-(Tri-n-propylsilyl)acetaldehyd (6)

Nach einer Methode von E.J. Corey und C.U. Kim[67] suspendiert man in einem argongespülten Kölbchen in 50 ml absol. Toluol 2,0 g (0,015 Mol) N-Chlorsuccinimid, und injiziert durch ein Septum 1,5 ml (20,5 mmol) Dimethylsulfid, nachdem man die Lösung auf 0°C abgekühlt hat.

Unter ständigem Rühren (Magnetrührer) kühlt man auf -25°C mittels eines Trockeneis/Tetrachlorkohlenstoffbades und injiziert dann 2,02 g (10 mmol) 2-(Tri-n-propylsilyl)ethanol (siehe S.118) in 5 ml absol. Toluol. Man rührt 90 min. lang bei dieser Temperatur und injiziert dann eine Lösung von 1,52 g (15 mmol) absol. Triethylamin (CaH_2) in 5 ml absol. Toluol. Darauf entfernt man das Kühlbad und gießt die Reaktionsmischung in 100 ml Ether ein. Man wäscht mit 75 ml Wasser und

trocknet über Natriumsulfat. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum destilliert man den Rückstand zweimal in einer Mikrospaltrohrkolonne und fängt eine farblose Flüssigkeit auf.

Sdp. 64-68°C/0.1 Torr

IR (Film) : 2955, 2925 (s,C-H,aliph.), 2710 (m,-CHO), 1705 (s,C=O), 1460 (m,C-H,alipath.), 1205 (m,Si-C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,62 (m;6H,-CH_2-$C\underline{H}_2$-Si), 0,97 (t,J=6,7 Hz;9H,CH_3), 1,35 (m;6H,CH_3-$C\underline{H}_2$), 2,28 (d,J_{AX}=4,4 Hz;2H,$C\underline{H}_2$-CHO), 9,69 (t,J_{AX}=4,4 Hz;1H,$C\underline{H}$O)

$C_{11}H_{24}OSi$ (200,4) Ber. C 65,93 H 12,07
Gef. C 65,85 H 12,14

(Tri-n-propylsilyl)-vinylether (16)

Der oben beschriebene Aldehyd 6 wird im geschlossenen NMR-Röhrchen innerhalb von 18 h bei einer Temperatur von 180°C vollständig in den isomeren Enolether 16 umgewandelt. Dieser Enolether wird ausschließlich durch sein ^{1}H-NMR-Spektrum charakterisiert:

^{1}H-NMR(Cyclosilan-d_6) δ: 0,61 (m;6H,$C\underline{H}_2Si$), 0,97 (siehe S.13) (t,J=7,0 Hz;9H,$C\underline{H}_3$), 1,36 (m;6H,$CH_3-C\underline{H}_2$), 3,99 (dd, J_{AM}=0,6 Hz,J_{AX}=5,8 Hz;1H,H_A), 4,33 (dd,J_{AM}=0,6 Hz,J_{MX}=13,6 Hz; 1H,H_M), 6,32 (dd,J_{AX}=5,8 Hz, J_{MX}=13,6 Hz;1H,H_X)

2-(Tri-n-propylsilyl)ethanol (13) und
2-(Di-n-butyl-methylsilyl)ethanol (10)

Entsprechend der Literatur[75] werden 16,0 g (0,05 Mol) des Trichlorsilans 19 (2-[(Tri-n-propylsilyl)ethyl]-trichlorsilan; siehe S.120) bzw. des Trichlorsilans 20 (2-[(Di-n-butylmethylsilyl)ethyl]trichlorsilan; siehe S.120) langsam zu einer Lösung von 50 g (0,86 Mol) Kaliumfluorid in 100 ml destilliertes Wasser eingetropft, wobei durch Kühlung eine Reaktionstemperatur von 0°C eingehalten wird. Während des Zutropfens wird die Reaktionsmischung mittels eines mechanischen Rührers kräftig gerührt. Das körnig anfallende Produkt filtriert man ab, und wäscht aufeinanderfolgend mit kaltem Wasser/Ethanol, Ethanol, Ether und trocknet das Produkt im Vakuum. Man erhält weiße Körner. Die nicht weiter zu reinigenden Pentafluorosilicate liefern um wenige Prozent abweichende Elementaranalysen. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

Zur Oxidation trägt man die getrockneten Fluorosilicate (7,7 g, 0,02 Mol) portionsweise in eine Lösung von

5,5 g 75%iger m-Chlorperbenzoesäure (0,024 Mol) in 70 ml absol. Dimethylformamid ein. Man rührt 6 h bei Raumtemperatur, wobei die Mischung allmählich homogen wird. Anschließend nimmt man die Lösung in 250 ml Ether auf, wäscht einmal mit Wasser, zweimal mit 20%iger Natriumhydrogensulfitlösung und zweimal mit verdünnter Bicarbonatlösung. Nach Trocknung der etherischen Phase über Natriumsulfat fraktioniert man. Durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne erhält man die analysenreinen Produkte.

a) 2-(Tri-n-propylsilyl)ethanol

Ausb. 6,7 g=66,3% Sdp. 77°C/0,03 Torr
n_{25}^{D}:1,4505

IR (Film) : 3310 (breit,OH), 2950 (CH,alipath.) 740 cm^{-1} (Si-C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,51 (m;11H,$C\underline{H}_3$-CH_2- u. $SiC\underline{H}_2$-CH_2OH), 1,30 (m;6H, CH_3-$C\underline{H}_2$-), 1,83 (b) (s;1H,-O$\underline{H}$), 0,51 (m;6H, CH_3-CH_2-$C\underline{H}_2$), 3,72 (m; 2H,(AA'),$C\underline{H}_2$-OH)

$C_{11}H_{26}OSi$ (202,41) Ber. C 65,27 H 12,95 Si 13,86
Gef. C 65,09 H 13,02 Si 13,98

b) 2-(Di-n-butylmethylsilyl)ethanol

Ausb. 6,4 g=63,4% Sdp. 83-85°C/0,7 Torr
n_{25}^{D}:1,4535

IR (Film) : 3410 (breit,OH), 2980, 2960, 2935 (CH-aliph.), 1250 ($Si-CH_3$) 800 cm^{-1} ($Si-CH_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -4,9 (q, ^1J=120,Si-$\underline{C}H_3$), 13,8 (t+q,4 C, ^1J= 115 u. ^1J=125,$\underline{C}H_3-CH_2$ u. $CH_3-CH_2-CH_2-\underline{C}H_2$), 19,6 (t,1C, ^1J=118,Si-$\underline{C}H_2$-), 26,1 u. 26,7 (2t,4C, ^1J=120-125, $CH_3-\underline{C}H_2-\underline{C}H_2$-), 59,7 (t,1C, ^1J=142,$\underline{C}H_2$-OH)

MS (70 eV); m/e : 159 (43%;M-$CH_3-C_2H_4^+$), 117 (100%,M-$C_2H_4-C_4H_9$)

$C_{11}H_{26}OSi$ (202,41) Ber. C 65,27 H 12,95 Si 13,86
Gef. C 65,38 H 13,04 Si 14,14

2-[(Tri-n-propylsilyl)ethyl]trichlorsilan (19) und
2-[(Di-n-butylmethylsilyl)ethyl]trichlorsilan (20)

Ein mit Argon gespültes und mit einem Rührfisch versehenes Bombenrohr wird mit 25,82 g (0,14 Mol) Vinyltripropylsilan[166], 33,9 g (0,25 Mol) Trichlorsilan und 2 ml 5%ige Hexachloroplatinsäure in absol. Isopropanol

beschickt. Man rührt 4 Tage im Ölbad bei einer Temperatur von 80°C. Eine anschließende Vakuumdestillation unter Luftausschluß (50 cm Vigreux-Kolonne) ergibt eine farblose, hydrolisierbare Flüssigkeit.

Ausb. 39,3 g=88% Sdp. 87-89°C/0,02 Torr

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,45-0,80 (m;8H,$(C_2H_5-C\underline{H}_2)_3$ $Si-C\underline{H}_2$), 0,97 ("t";9H,$C\underline{H}_3$-), 1,3 (m;8H,$(CH_3-C\underline{H}_2-CH_2)_3$ $SiCH_2-C\underline{H}_2$)

MS (70 eV); m/e : 275 (100%;$M-C_3H_7^+$), 185 43%$M-SiCl_3^+$), 157 (58%; $\{n\text{-prop}\}_3Si^+$)

$C_{11}H_{25}Cl_3Si_2$ (319,85) Ber. C 41,31 H 7,88 Si 17,56
Gef. C 41,49 H 7,71 Si 17,77

Analoge Darstellung von 20:

Ansatz: 17,4 g=94,4 mmol Di-n-butyl-methylvinylsilan
25,6 g= 0,19 Mol Trichlorsilan und 2 ml 5%ige H_2PtCl_6 in absol. Isopropanol
Reaktionstemperatur und -zeit: 90°C (Ölbad)/88 h

Ausb. 25,4 g=84% Sdp. 103-104°C/1,3 Torr

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) : -0,03 (s;3H,$Si-C\underline{H}_3$), 0,4-0,8 (m;6H, $(RC\underline{H}_2)_2SiC\underline{H}_2$), 0,9 ("t";6H,$C\underline{H}_3-CH_2$), 1,3 (m; 8H,$CH_3-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2$)

MS (70 eV); m/e : 303 (68%;M-CH_3^+), 261 (100%; M-$C_4H_9^+$), 185 (42%;M-$SiCl_3^+$), 157 (59%;$\{C_4H_9\}_2Si-CH_3^+$)

$C_{11}H_{25}Cl_3Si_2$ (319,85) Ber. C 41,31 H 7,88 Si 17,56
Gef. C 41,37 H 7,85 Si 17,83

Darstellung silylierter Propionacetale 22-24

1,1-Diethoxy-3-(trimethylsilyl)propan (23)

In einem mit Trockeneis/Methanol vorgekühlten Stahlautoklaven, der vorher mit Argon gespült wurde, gibt man 58,8 g Trimethylsilan[167] (765 mmol) und 97,5 g Acroleindiethylacetal[168] (750 mmol), sowie 1 ml einer 5%igen Lösung von Hexachloroplatinsäure in absol. Isopropanol. Der mit einem Magnetrührfisch versehene Autoklav wird mit Stickstoff gefüllt (15 atm) und 3 d in einem Ölbad von 115°C unter Rühren erhitzt. Nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über eine 50 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausb. 132,6 g=86% Sdp. 85°C/14 Torr
n_{25}^D:1,4158

IR (Film) : 2970 (CH,aliph.), 1245 ($SiMe_3$), 1120 cm^{-1} (C-O-C,Acetal)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,00 (s;9H,$SiMe_3$), 0,52 (m;2H,$SiCH_2$), 1,20 (t,J= 7,5 Hz;6H,$OCH_2\underline{CH_3}$), 1,58

(m;2H,$SiCH_2\underline{CH_2}$), 3,58 (m; 4H,$O\underline{CH_2}$), 4,41 (t,J=5,5 Hz; 1H,$\underline{CHO_2}$)

MS (70 eV); m/e : 159 (28%,M-OEt), 103 (100%, CHO_2Et_2), 73 (64%,$SiMe_3$)

$C_{10}H_{24}O_2Si$ (204,37) Ber. C 58,77 H 11,84
Gef. C 58,60 H 11,93

1,1-Dimethoxy-3-(trimethylsilyl)propan (22)

In derselben Apparatur, die zur Darstellung von 23 verwendet wurde, stellt man unter identischen Reaktionsbedingungen das Dimethylacetal her:

Ansatz: 76,6 g (0,75 Mol) Acroleindimethylacetal
75 g (0,765 Mol) Trimethylsilan
1 ml 5%ige Hexachloroplatinsäure in absol. Isopropanol

Ausb. 92 g=69,6% Sdp. 81-82°C/32 Torr
n_D^{20}:1,4163

IR (Film) : 2945 (CH,aliph.), 1248 ($SiMe_3$), 1125 cm^{-1} (C-O-C,Acetal)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,00 (s;9H,$SiMe_3$), 0,50 (m; 2H,$SiCH_2$), 1,57 (m;2H, $SiCH_2\underline{CH_2}$), 3,30 (s;6H,NMe_2), 4,29 (t,J=6 Hz;1H,$\underline{CHO_2}$)

MS (70 eV); m/e : 145 (13%,M-OMe), 103 (17%, M-$SiMe_3$), 75 (100%,CHO_2Me_2), 73 (54%,$SiMe_3$)

$C_8H_{20}O_2Si$ (176,33) Ber. C 54,49 H 11,43
Gef. C 54,75 H 11,66

1,1-Diethoxy-3-(tri-n-propylsilyl)propan (24)

In einem mit Argon gespülten Bombenrohr vermischt man 31,67 g (0,2 Mol) Tri-n-propylsilan mit einer äquimolaren Menge (0,2 Mol) Acroleindiethylacetal und setzt 1 ml 5%ige Hexachloroplatinsäure gelöst in absol. Isopropanol zu. Man rührt mittels eines Magnetrührers für 3 d im Ölbad bei einer Temperatur von 110-112°C (Badtemperatur) und destilliert den Bombenrohrinhalt über eine 50 cm Vigreux-Kolonne.

Ausb. 33 g=57% Sdp. 122°C/2 Torr
n_D^{25}:1,4395

IR (Film) : 2950 (CH,aliph.), 1125 cm^{-1} (C-O-C,Acetal)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,40-0,66 (m;8H,$Si\{CH_2\}_4$), 0,95 (t,J=6,7 Hz;9H,$\underline{CH}_3CH_2CH_2Si$), 1,2-1,8 (m;8H,$CH_3\underline{CH}_2CH_2Si$ u. $SiCH_2\underline{CH}_2CH(OEt)_2$), 3,57 (m;4H, $CH\{O\underline{CH}_2CH_3\}_2$), 4,39 (t,J= 5,9 Hz;1H,$CH\{OEt\}_2$)

MS (70 eV); m/e : 243 (9%,M-OEt), 157 (30%, $\{C_3H_7\}_3Si$), 103 (100%,CH $\{OEt\}_2$)

$C_{16}H_{36}O_2Si$ (288,55) Ber. C 66,60 H 12,58
Gef. C 66,89 H 12,58

3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd (21)

a) aus 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyddiethylacetal (23)

In einem 500 ml Einhalsrundkolben, der mit einem Magnetrührfisch und einem Rückflußkühler versehen ist, vermischt man 138 g (0,675 Mol) des Acetals, 250 ml destilliertes Wasser, 1 ml handelsübliche Detergentienlösung und 10 ml konz. Salzsäure. Das resultierende Zweiphasensystem wird kräftig gerührt, während man mit einem Heizpilz zum Rückfluß erhitzt. Es wird für 3 Minuten unter Rückfluß gekocht und dann sofort in 1,25 Liter gesättigte Kochsalzlösung gegossen, die sich in einem Scheidetrichter befindet. Nach kräftigem Durchschütteln der Phasen läßt man absitzen, trennt die organische Phase ab und ethert noch einmal die wässerige Phase aus. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation erhält man 69,5-63,3 g Aldehyd.

Ausb. 72-79% ; Sdp. 61°C/35 Torr

Sdp.$_{Lit.*}$ 58°C/30 Torr; Lit.*=48

n_D^{20}:1,4198 ; $n_{D\ Lit.*}^{20}$:1,4238 ; Lit.*=46

b) 2.4.6.[-Tris 2-(trimethylsilyl)ethyl]-1.3.5.-trioxan (25)

Der Destillationsrückstand bei der Synthese des Aldehyds 21 kristallisiert bei sorgfältiger Abdestillation des Aldehyds über Nacht aus. Nach Abpressen anhaftender Flüssigkeit und Umkristallisation aus Methanol erhält man in variierenden Ausbeuten (8-15%) das 2.4.6.-Tris[2-(trimethylsilyl)ethyl]-1.3.5.-trioxan (25) in Form weißer, gut kristallisierender Nadeln.

Schmp. 92-93°C

IR (KBr) : 2950 (C-H), 1255 (Si-CH_3), 851 (s;Si-CH_3)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -1,78 (q;Si$\underline{C}H_3$), 10,01 (t; Si$\underline{C}H_2$), 28,99 (t;Si$CH_2\underline{C}H_2$), 103,14 (d;$\underline{C}H$)

c) 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd (21) aus 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyddimethylacetal (22)

Ausführung vollkommen analog wie unter a) angegeben. Ausb. 34%; Physikalische Konstanten wie unter a).

3-(Tri-n-propylsilyl)propionaldehyd (26)

Durch Spaltung des 3-(Tri-n-propylsilyl)propionaldehyd-diethylacetals (24) erhält man nach entsprechender saurer Hydrolyse wie bei der Spaltung von 23 zu 21 (siehe S.) 65% des Aldehydes 26.

n_{25}^{D}:1,4492 Sdp. 118-119°C/8 Torr

IR (KBr) : 2955 (m;C-H), 1728 (s;C=O)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,56 (m;6H,CH_3-CH_2-CH_2-Si), 0,77 (m;2H,Si-CH_2-CH_2-CHO), 0,96 (t, J=6,7 Hz;9H,CH_3-CH_2), 1,33 (m; 6H,CH_3-CH_2-CH_2-Si), 2,38 (m; 2H, CH_2-CHO), 9,75 (t,J=2 Hz;1H, CHO)

$C_{12}H_{26}OSi$ (214,42) Ber. C 67,22 H 12,22 Si 13,10
Gef. C 67,04 H 12,34 Si 13,21

Derivate des 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyds (21)

3-(Trimethylsilyl)propionaldehydoxim (31)

Zu einer Lösung von 2,78 g Hydroxylammoniumhydrochlorid (40 mmol) und 2,5 g Natriumacetat in 20 ml Wasser, die sich in einem mit Rührfisch versehenen 100 ml Erlenmeyerkolben befindet, gibt man langsam unter stetem Rühren eine Lösung von 3,92 g 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd (21) (30 mmol) in 25 ml 96%igem Ethanol. Die klare Reaktionsmischung wird während 1/2 h kräftig gerührt.

Anschließend gibt man unter Rühren 4,5 g kristallines Natriumhydrogencarbonat und nach beendeter Kohlendioxidentwicklung 20 ml Ether hinzu.

Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt, und die wässerige Phase noch dreimal ausgeethert. Man trocknet über Natriumsulfat und destilliert nach Entfernen des Ethers im Vakuum.

Ausb. Nahezu quantitativ • Sdp. 96-97°C/15 Torr
(Gemisch aus E u. Z-Isom.;ca.1:1) n_D^{21}:1,4502

IR (Film) : 3250, breit (-OH), 2975 u. 2900 (CH-aliph.), 1655 (C=N), 1250 (Si-CH_3), 840 ($SiCH_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -1,8 u. -1,9 (jeweils q; E und Z,$SiMe_3$), 12,9 u. 13,6 (jeweils t; E und Z,$\underline{C}H_2SiMe_3$), 19,4 (t; Z,$\underline{C}H_2CH_2SiMe_3$), 24,1 (t;E, $\underline{C}H_2CH_2SiMe_3$), 153,5 u. 154,3 (jeweils d; E und Z,$\underline{C}H$=NOH)

$C_6H_{15}NOSi$ (145,28) Ber. C 49,61 H 10,41 N 9,64
Gef. C 49,78 H 10,62 N 9,53

3-(Trimethylsilyl)propionitril (45)

Entsprechend einer allgemeinen Nitrildarstellungsmethode[118] wird das Nitril nach folgender Vorschrift dargestellt: In 400 ml absol. Chloroform werden 22,2 g (0,2 Mol) Selendioxid und 29,1 g (0,2 Mol) 3-(Tri-

methylsilyl)propionaldehydoxim (31) suspendiert bzw. gelöst. Mit einem Magnetrührer wird das Reaktionsgemisch in einem 1 l Rundkolben 3 h lang gerührt, wobei schon nach wenigen Minuten die rote Farbe des elementaren Selens sichtbar wird. Gegen Ende der Reaktion gibt man 20 g trockenes Calciumchlorid hinzu, und filtriert zunächst durch einen Faltenfilter, darauf durch eine Säule aus grobem Kieselgel (Länge: 30 cm, Ø: 5 cm).

Nach Abdestillieren des Chloroforms über eine Kurze Kolonne fraktioniert man den Rückstand im Wasserstrahlvakuum und erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausb. 21,0 g=82,5% Sdp. 64°C/16 Torr
Lit.[172]: Sdp. 72°C/23 Torr

IR (Film) : 2950, 2892 (CH-aliph.), 2240 (-CN), 1242 ($SiCH_3$), 830 cm^{-1} ($SiCH_3$)

3-(Trimethylsilyl)propionaldehydazin (33)

Zu 9,51 g (0,19 Mol) 64%iger wässeriger Hydrazinlösung ($N_2H_4 \cdot H_2O$), 22,8 g (0,38 Mol) Eisessig und 80 ml THF, die sich in einem mit einem Magnetrührer versehenen 500 ml Erlenmeyerkolben befinden, gibt man in abwechselnden kleinen Portionen 50 g 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd (0,38 Mol) und eine Lösung von 26,26 g trockenem Kaliumcarbonat in 40 ml Wasser. Dabei ist die Temperatur durch Kühlung des Reaktionsgemisches mit einem Eisbad so zu regulieren, daß sie unterhalb von 20°C bleibt.

Man rührt noch eine Stunde bei Raumtemperatur und erhitzt darauf das Gemisch für eine Stunde unter Rückfluß. Nach Abtrennung der organischen Produkte im Scheidetrichter und Trocknung über Natriumsulfat erhält man nach Abziehen des Ethers 47,6 g Rohprodukt. Eine anschließende Vakuumdestillation ergibt das Azin 33 als farbloses Öl, welches sich an der Luft allmählich gelb verfärbt.

Ausb. 36,1 g=74% Sdp. 84°C/0,07 Torr
n_D^{20}:1,4642

IR (Film) : 2924, 2895 (CH,aliph.), 1647 (C=N-), 1248 ($SiCH_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -1,7 ($\underline{C}H_3$-Si), 13,0 (Si$\underline{C}H_2$), 27,2 ($\underline{C}H_2$-CH=N), 166,1 ($\underline{C}$H=N)

$C_{12}H_{28}N_2Si_2$ (256,54) Ber. C 56,18 H 11,00 N 10,92
Gef. C 56,09 H 11,12 N 11,04

3-(Trimethylsilyl)propionaldehydphenylhydrazon (32)

31,26 g (0,24 Mol) 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd (21) werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit 26 g (0,24 Mol) Phenylhydrazin zur Reaktion gebracht. Dazu wird der Aldehyd in 25 ml Methanol gelöst, und mit 2 ml Eisessig als Katalysator versetzt. Der Mischung fügt man noch 20 ml Wasser bei und tropft das Phenylhydrazin unter stetem Rühren zu, wobei sich das Reaktionsgemisch leicht

erwärmt. Man rührt noch über Nacht und zieht darauf das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Eine anschliessende fraktionierte Destillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonne ergibt ein blaßgelbes Öl, welches sich nach einiger Zeit orange färbt.

Ausb. 48,66 g=92% Sdp. 107-110°C/0,04 Torr
E:Z=ca.3:1 n_D^{25}:1,5437

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -1,8 (q;Z,$SiMe_3$), -1,7 (q;E, $SiMe_3$), 13,0 (t;Z,$\underline{C}H_2SiMe_3$), 13,8 (t;E,$\underline{C}H_2SiMe_3$), 20,4 (t;Z,$\underline{C}H_2CH_2SiMe_3$), 26,7 (t;E, $\underline{C}H_2CH_2SiMe_3$), 112,3 (d;E,o-C), 112,8 (d;Z,o-C), 119,1 (d;E, p-C), 119,9 (d;Z,p-C), 128,9 (d;E und Z,m-C), 143,3 (d;E und Z,CH=N), 145,1 (s;Z,i-C), 145,3 (s;E,i-C)

$C_{12}H_{20}N_2$ (220,39) Ber. C 65,40 H 9,15 N 12,71
Gef. C 65,17 H 9,01 N 12,84

Die Enamine

1-(N-Morpholino)-3-(trimethylsilyl)propen(1), (36)

In einem 250 ml Vierhalskolben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Tropftrichter, einem Calciumchloridrohr und einem Kältethermometer versehen ist, gibt man 38 g trockenes Kaliumcarbonat, 73,6 g (0,845 Mol)

Morpholin und 50 ml über Calciumchlorid getrocknetes Pentan. Das Gemisch wird mit einem Eis/Kochsalzbad auf etwa -10°C gekühlt. 50 g (3 84 mmol) des 3-(Trimethylsilyl)propionaldehydes (21) werden so zugetropft, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches unterhalb von 0°C bleibt. Anschließend rührt man für 1 h bei einer Temperatur von 0- -7°C und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Nach beendeter Reaktion zentrifugiert oder filtriert man das Kaliumcarbonat ab. Das abgesetzte Carbonat wird erneut mit 20 ml absol. Pentan gewaschen und abfiltriert. Das Pentan wird am Rotationsverdampfer vom Reaktionsprodukt getrennt.

Das entstandene Aminal wird in einer üblichen Destillationsvorrichtung (mit 30 cm Vigreux-Kolonne) zum Enamin thermolysiert. Dabei stellt man eine Ölbadtemperatur von 80-100°C ein und reguliert den Druck so, daß das Morpholin bei ca. 50°C überdestilliert (ca. 30 Torr). In der gleichen Apparatur destilliert man anschließend das Enamin. Erneute Destillation über eine 50 cm Vigreux-Kolonne ergibt das analysenreine Produkt.

Ausb. 79,7% Sdp. 94-95°C/3 Torr
n_D^{25}:1,4761

IR (Film) : 2950 (CH,aliph.), 1640 (C=C), 1250 u. 840 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,01 (s;9H,$SiMe_3$), 1,34 (dd, J_{Allyl}=1,2 Hz,J_{AM}=8,0 Hz);2H, $SiCH_2$), 2,68-2,82 (m;4H,N $\{CH_2\}_2$), 3,68-3,80 (m;4H,O $\{CH_2\}_2$), 4,44 (dt,J_{AM}=8,0 Hz, J_{MX}=13,8 Hz;1H,$SiCH_2\underline{CH}$), 5,71 ("d",J_{MX}=13,8 Hz;1H,=CHN)

$C_{10}H_{21}NOSi$ (199,37) Ber. C 60,24 H 10,62 N 7,03 Si 14,08

Gef. C 60,08 H 10,63 N 6,94 Si 14,07

1-(N,N-Dimethylamino)-3-(trimethylsilyl)propen(1), (35)

Ein 500 ml Dreihalskolben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem KOH-Trockenrohr ausgestattet ist, wird durch ein Eis/Kochsalzbad gekühlt. Eine Suspension von 50 g trockenem Kaliumcarbonat und 200 ml absoluten Methylenchlorid wird in ihm auf eine Temperatur von ca. -10°C gebracht. Zu dieser Mischung gibt man 56,4 g (1,25 Mol) flüssiges Dimethylamin, welches durch Entwässern einer wässerigen Dimethylaminlösung mit KOH gewonnen wurde.

Dann tropft man unter ständigem Rühren 65,13 g (0,5 Mol) 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd (21) so zu, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 0°C ansteigt. Nach beendeter Zugabe entfernt man das Eisbad und rührt noch 5 h bei Raumtemperatur. Unter Luftfeuchtig-

keitsausschluß wird das Methylenchlorid in einer Destillationsapparatur über eine 50 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. In der gleichen Apparatur zersetzt man das zunächst entstandene Produkt durch Erhitzen auf 110°C. Zur Vervollständigung der Reaktion hält man den Destillationskolbeninhalt 3/4 h auf dieser Temperatur (Badtemperatur). In der gleichen Destille wird dann auch über wenig fein gepulvertem Calciumhydrid fraktioniert. Bei der ersten Destillation fallen 57 g (72,5%) Rohprodukt an. Durch eine zweite Destillation erhält man das reine Produkt; eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft schnell gelb färbt.

Ausb. 48 g=61% Sdp.85°C/50 Torr
n_D^{20}:1,4494

IR (Film) : 2950 (CH,Aliph.), 1645 (C=C), 1245,838 ($SiCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: -0,01 (s,9H;$SiC\underline{H}_3$), 1,33 (d, J_{AM}=8,0 Hz,J_{AX}=1,0 Hz;2H,$SiC\underline{H}_2$), 2,51 (s;6H,$NC\underline{H}_3$), 4,20 (dt, J_{MA}=8,0 Hz,J_{MX}=13,6 Hz;1H,$CH_2C\underline{H}$=C), 5,77 (dt,J_{XM}=13,6 Hz,J_{AX}=1,0 Hz)

MS (70 eV); m/e : 157 (53%,M^+), 142 (42%,M-15), 84 (100%,M-$SiMe_3$), 73 (52%, $SiMe_3$)

$C_8H_{19}NSi$ (157,33) Ber. C 61,07 H 12,17 N 8,90
Gef. C 60,91 H 12,24 N 9,12

1-(N,N-Diethylamino)-3-(trimethylsilyl)-propen(1), (37)

In einem 250 ml Erlenmeyerkolben versetzt man eine Lösung von 12,84 g (98,6 mmol) 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd (21) in 43 g (295,9 mmol) N,N-Diethyl-(trimethylsilyl)amin mit 0,35 g p-Toluolsulfonsäure. Nach kräftigem Schütteln erwärmt sich das Reaktionsgemisch, wobei die Säure fast vollständig in Lösung geht. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen und filtriert darauf von ausgefallenen Feststoffen ab (unter Luftfeuchtigkeitsausschluß).

Bei der sich anschließenden fraktionierten Destillation erhält man 16,0 g einer farblosen Flüssigkeit, die sich an der Luft schnell gelb färbt.

Ausb. 16,0 g=87,5% Sdp. 92-94°C/24 Torr
n_D^{20}:1,4535

IR (Film) : 2965 (CH,aliph.), 1645 (C=C), 1248 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: -0,02 (s;9H,$SiC\underline{H}_3$), 1,02 (t, J=7,0 Hz;3H,$NCH_2C\underline{H}_3$), 1,31 (dd,J_{AM}=7,7 Hz,J_{AX}=1,1 Hz;2H, $SiC\underline{H}_2$), 2,90 (q,J=7,0 Hz;2H, $NC\underline{H}_2$), 4,17 (dt,J_{AM}=7,7 Hz, J_{MX}=13,7 Hz;1H,$CH_2C\underline{H}$=C), 5,72 (dt,J_{MX}=13,7 Hz,J_{AX}=1,1 Hz; 1H,C=C<u>H</u>-N)

MS (70 eV); m/e : 185 (24%,M^+), 170 (7%,$M-CH_3$), 112 (100%,$M-Me_3Si$), 73 (63%,Me_3Si^+)

$C_{10}H_{23}NSi$ (185,386) Ber. C 64,79 H 12,51 N 7,56
Gef. C 64,57 H 12,68 N 7,65

2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehyd (38)

In einem 500 ml Dreihalskolben, der mit Magnetrührer und Trockenrohr versehen ist, löst man 78,16 g (0,6 Mol) 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd (21) in 150 ml absol. Ether. Diese Mischung wird mit einem Eisbad gekühlt und eine äuquimolare konzentrierte Lösung des Dioxan-Brom-Adduktes in absol. Ether so zugetropft, daß die Innentemperatur 5-10°C beträgt. Nach beendetem Zutropfen wird so lange gerührt, bis die braune Farbe des Broms verschwunden ist. Anschließend wird mit Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Infolge der Instabilität des Produktes haben diese Operationen schnell zu erfolgen! Man trocknet die etherische Lösung über Natriumsulfat, entfernt den Ether am Rotationsverdampfer und destilliert das Produkt im Vakuum über eine 30 cm Vigreux-Kolonne.*

Ausb. 79,5 g=63,3% Sdp. 56°C/4 Torr
n_D^{20}:1,4748

*Anm.: Das leicht gelbe, flüssige Produkt ist nur für einige Tage im Kühlschrank haltbar und beginnt sich schnell braun zu färben.

IR (Film) : 2948 (CH,Alkyl), 1725 (C=O), 1252 ($SiCH_3$), 845 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,11 (s;9H,$SiC\underline{H}_3$), 1,38 (dd, J_{AB}=14,9 Hz,J_{AM}=7,2 Hz;1H, $SiC\underline{H}_A H_B$), 1,60 (dd,J_{AB}=14,9 Hz, J_{BM}=9,0 Hz;1H,$SiCH_A\underline{H}_B$), 4,45 (ddd,J_{AM}=7,2 Hz, J_{BM}=9,0 Hz, J_{MX}=3,5 Hz;1H,$C\underline{H}Br$), 9,38 (d, J_{MX}=3,5 Hz;1H,$C\underline{H}O$)

$C_6H_{13}BrOSi$ (209,17) Ber. C 34,45 H 6,26
Gef. C 34,84 H 6,35

3-(Triphenylsilyl)propionaldehyd (27)

Analog einer allgemeinen Vorschrift[82] wird das Oxidationsreagenz (Silbercarbonat auf Celite) hergestellt und auch die Oxidationsreaktion ausgeführt.

Dazu suspendiert man 40 g trockenes Ag_2CO_3/Celite-Reagenz in 420 ml absol. Benzol und versetzt die Suspension mit einer Suspension von 11,06 g (34,7 mmol) 3-(Triphenylsilyl)propanol(1) (28) in 50 ml Benzol. Das Gemisch erhitzt man 2 h unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Rückfluß und filtriert über eine Glasfritte, nachdem es erkaltet ist. Das Benzol wird am Rotationsverdampfer entfernt und der weiße, kristalline Rückstand aus Toluol umkristallisiert. (Schmp.: 92-93°C) Eine Probe zur Analyse reinigt man säulenchromatographisch

über Kieselgel (Korngröße: 35-70 mesh ASTM der Fa. Merck), Laufmittel: Methylenchlorid.

Ausb. 9,8 g=89,2% Schp. 94-95°C

IR (KBr) : 2910 (CH,aliph.), 2800 (C<u>H</u>O), 1710 (C=O), 1580,1480 (C=C, Ar), 1425 cm^{-1} (SiAr)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 1,67 (m;2H,Si<u>CH</u>$_2$), 2,53 (m; 2H,<u>CH</u>$_2$CHO), 7,25-7,65 (m; 15H, Ar<u>H</u>), 9,71 (s,breit;1H,C<u>H</u>O)

$C_{21}H_{20}OSi$ (316,48) Ber. C 79,70 H 6,37
Gef. C 79,81 H 6,43

3-(Triphenylsilyl)propan-1-ol (<u>28</u>)

Ein 250 ml Vierhalskolben wird mit einem Innenthermometer, einem Trockenrohr, einer Inertgaszuleitung und einem Silicongummiseptum ausgestattet. In den argongespülten Kolben injiziert man 2,1 ml (21 mmol) reinen (10 molaren) Boran-Dimethylsulfid-Komplex zu 12,02 g (0,04 Mol) Triphenylallylsilan in 10 ml absol. Ether und 30 ml absol. THF. Die Injektion wird so dosiert, daß die Temperatur des durch ein Eisbad gekühlten Reaktionsgemisches nicht über 10°C ansteigt. Die Mischung rührt man darauf über Nacht bei Raumtemperatur. Die Hydrolyse des Reaktionsgemisches wird durch Zugabe von je 15 ml Ethanol und 15 ml Methanol eingeleitet. Anschließend tropft man unter Kühlung 6 ml 3 N Natronlauge und 5,5 ml 30%iges

Wasserstoffperoxid zu. Zur Homogenisierung des Gemisches gibt man weitere 10 ml Methanol zu. Nach 1 h Rückfluß gießt man das abgekühlte Gemisch in 50 ml Wasser und schüttelt nach Abtrennung der organischen Phase noch einmal mit einer Mischung von Acetonitril und Ether aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert das Rohprodukt in Form von Nadeln. Eine Umkristallisation aus Ethanol liefert das analysenreine Produkt.

Ausb. 11,4 g=89,5% Schmp. 139-140°C
Lit.[83], Schmp. 139,5-140,5°C

IR (KBr) : 3280 (OH,breit), 2938 (CH, aliph.), 1429 (Si-Phenyl)

Die Heterocyclensynthesen

2-Phenyl-5-[(trimethylsilyl)methyl]-1.3-thiazol (41)

23,34 g (111,6 mmol) 2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehyd (38) und 23,8 g (173,5 mmol) werden zusammen mit 10 g basischem Magnesiumcarbonat ($MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$) in 50 ml absol. Dioxan unter Luftfeuchtigkeitsausschluß bei einer Temperatur von 50°C über Nacht gerührt. Bei Zugabe von 200 ml Diethylether in die erkaltete Reaktionslösung fällt ein Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Das Filtrat engt man im Vakuum am Rotationsverdampfer ein und versetzt den Rückstand erneut mit 100 ml Pentan, wobei erneut ein Niederschlag auftritt, der wiederum abfiltriert wird. Das eingeengte Filtrat destil-

liert man über eine 30 cm Vigreux-Kolonne im Vakuum und erhält dabei ein gelbliches Öl.

Ausb. 16 g=58% Sdp. 116°C/0,05 Torr
n_D^{25}:1,5895

IR (Film) : 3080 (Ar-H), 2950 (CH,aliph.), 1493 (C=N), 1250 ($SiCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,08 (s;9H,$SiMe_3$), 2,60 (s; 2H,$SiCH_2$), 7,30-7,62 (m;4H,4-H -Thiazol u. $3H_{Ar}$), 7,88-8,12; ortho-H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -2,0 (q;3C,$Si\underline{C}H_3$), 17,1 (t; 1C,$Si\underline{C}H_2$), 125,8 (d;2C,C-2'), 128,6 (d;2C,C-3'), 129,1 (d; 1C,C-4'), 133,8 (s;1C,C-1'), 136,8 (s;1C,C-5), 139,3 (d; 1C,C-4), 164,4 (s;1C,C-2)

MS (70 eV); m/e : 247 (100%,M^+), 232 (20%, M-15), 115 (39%), 73 (98%, Me_3Si)

$C_{13}H_{17}NSSi$ (247,43) Ber. C 63,11 H 6,93 Si 11,35
Gef. C 62,93 H 6,89 Si 11,16

5-Amino-1-phenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]-1.2.3.triazol (44)

In einem 500 ml Vierhalskolben, der mit einer Inertgaszuleitung, einem Kältethermometer, einem Tropftrichter, einem Trockenrohr und einem mechanischen Rührer ausgestattet ist, löst man 20,36 g (0,16 Mol) 3-(Trimethylsilyl)propionitril (45) in 250 ml absol Tetrahydrofuran, nachdem man den Kolben zuvor mit Argon gespült hat. Unter weiterem Zuleiten von trockenem Argon wird die Apparatur mit einem Trockeneis/Methanolbad auf -78°C abgekühlt. 100 ml einer 0,16 molaren Butyllithium in Hexan wird so zugetropft, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über -70± 2°C steigt. Nach beendeter Zugabe wird die schwach gelbe Reaktionsmischung noch für eine weitere Stunde im Kältebad gerührt. Anschließend tropft man 19,06 g (0,16 Mol) Phenylazid langsam zu, und achtet darauf, daß die Temperatur nicht über -65°C ansteigt. Dann wird das Reaktionsgemisch 48 h auf einer Temperatur von 0°C gehalten. Man versetzt mit 100 ml 95%igem Ethanol und rührt so lange, bis das Gemisch Raumtemperatur erreicht hat. Man nimmt die braune Lösung in Ether auf, versetzt mit einer der Butyllithium äquimolaren Menge Essigsäure und schüttelt mehrmals mit Wasser aus. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und zunächst am Rotationsverdampfer, dann im Ölpumpenvakuum eingeengt. Es verbleibt ein braunes Öl, welches mit Petrolether digeriert wird und im Eisbad zu einer Kristallmasse erstarrt. Man kristallisiert aus einem Cyclohexan/Benzol-Gemisch um und erhält 15,5 g

(40%) Rohprodukt. Nach zweimaligem Umkristallisieren unter Zusatz von Aktivkohle erhält man das analysenreine Produkt.

Ausb. 15,5 g=40% (Rohprodukt), Schmp. 102-103°C

IR (KBr) : 2950 (CH,aliph.), 1660 (C=C, Ar), 1240 ($SiCH_3$), 840 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -1,2 (q;3C,$Si\underline{C}H_3$), 13,6 (t; 1C,$SiC\underline{H}_2$), 123,6 (d;2C,C-2'), 128,5 (d;1C,C-4'), 128,8 (s; 1C,C-4), 129,4 (d;2C,C-3'), 135,9 (s;1C,C-1'), 136,2 (s; 1C,C-5')

$C_{12}H_{18}N_4Si$ (246,39) Ber. C 58,50 H 7,36 N 22,74
Gef. C 58,58 H 7,09 N 23,05

2-[(Trimethylsilyl)methyl]-3-morpholino-thietan-1.1-dioxid (49)

In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Magnetrührer, Trockenrohr und Tropftrichter ausgestattet ist, löst man 8,97 g (45 mmol) 1-(N-Morpholino)-3-(trimethylsilyl)-propen(1) (36) und 4,6 g (45,45 mmol) über Calciumhydrid destilliertes Triethylamin in 50 ml absol. Ether. Unter Rühren tropft man eine Lösung von 5,2 g (45 mmol) Methansulfonsäurechlorid in 20 ml absol. Ether bei Raumtemperatur zu. Das Reaktionsgemisch, aus dem allmählich

ein Salz ausfällt, rührt man nach beendetem Zutropfen noch für 1/2 h. Man saugt vom ausgefallenen Salz ab und wäscht mit wenig Ether nach. Die etherische Lösung wird mit Wasser ausgeschüttelt und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers im Vakuum verfestigt sich das Produkt zu einer braunen Kristallmasse, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan unter Zusatz von Aktivkohle das analysenreine Produkt in Form weißer Kristalle liefert.

Ausb. 58% Schmp. 96°C

IR (KBr) : 2955 (CH,aliph.), 1310 (SO_2), 1245 ($SiCH_3$), 1143 cm^{-1} (SO_2)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -1,5 ($SiMe_3$), 17,6 ($SiCH_2$), 50,9 (NCH_2), 63,0 66,3 (OCH_2), 77,1

$C_{11}H_{23}NO_3SSi$ (277,46) Ber. C 47,62 H 8,36 N 5,05 S 11,56 Si 10,12
Gef. C 47,67 H 8,18 N 5,01 S 11,72 Si 9,98

2-[(Trimethylsilyl)methyl]-3,N,N-dimethylamino-thietan-1.1-dioxid (48)

Analog der Ausführung der Synthese des 2-[(Trimethylsilyl)methyl]-3-morpholinothietandioxids (49) legt man 12,6 g (0,08 Mol) 1-(N,N-Dimethylamino)-3-(trimethyl-

silyl)propen(1) (35) in 50 ml absol. Ether in einem 250 ml Dreihalskolben vor und läßt eine Lösung von 9,16 g (80 mmol) Methansulfonsäurechlorid in 20 ml Ether so zutropfen, daß eine Reaktionstemperatur von 5-10°C eingehalten wird. Die Innentemperatur wird durch Eintauchen in ein Eisbad reguliert. Nach beendeter Zugabe von Methansulfonsäurechlorid rührt man noch 2 h bei Raumtemperatur und arbeitet wie oben angegeben auf. Umkristallisation des Rohproduktes ergibt farblose Kristalle. Nach nochmaligem Umkristallisieren erhält man das analysenreine Produkt.

Ausb. 14,0 g=74% Schmp. (Ligroin 140/160): 55-56°C

IR (KBr) : 2950 (CH,aliph.), 1460 (NCH_3), 1249 ($SiCH_3$), 1318 (SO_2), 1142 (SO_2), 850 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,13 (s;9H,$SiMe_3$), 1,00 (dd, J_{AX}=4,9 Hz,J_{AB}=15,0 Hz;1H, $SiC\underline{H}_A H_B$), 1,43 (dd, J_{AB}= 15,0 Hz,J_{BX}=10,9 Hz;1H,$SiH_A\underline{H}_B$), 2,26 (s;6H,NMe_2), 2,71 ("q",$J_{2,3}$=7,1 Hz,$J_{3,4}$=8,0 Hz; 1H,$C\underline{H}NMe_2$), 3,92 ("d",$J_{3,4}$= 8,0 Hz;2H,$SO_2C\underline{H}_2$), 4,20 (ddd, J_{AX}=4,9 Hz,J_{BX}=10,9 Hz,$J_{2,3}$= 7,1 Hz;1H,$SiCH_2C\underline{H}$_)

$C_9H_{21}NO_2SSi$ (235,42) Ber. C 45,92 H 8,99 N 5,95
Gef. C 45,94 H 9,03 N 5,92

3-(Dimethylamino)-2-[(trimethylsilyl)methyl] thietan-1.1-dioxid-N-oxid (50)

In einem Becherglas löst man 13 g (55,2 mmol) 3-(N,N-Dimethylamino)-2- (trimethylsilyl)methyl thietan-1.1-dioxid (48) in 15 ml Methanol und kühlt die Mischung in einem Eis/Kochsalzbad. Unter Rühren läßt man 18 g 30%iges Wasserstoffperoxid so zutropfen, daß sich die Temperatur zwischen 0- -5°C bewegt. Anschließend rührt man noch 1 h bei Raumtemperatur, wobei eine Homogenisierung der Suspension eintritt. Die Mischung wird für 24 h bei Raumtemperatur aufbewahrt, darauf mit einer katalytischen Menge Platinschwamm versetzt und im Vakuum am Rotationsverdampfer eingeengt. Das ausfallende Festprodukt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet, wobei man 13,8 g (99,4%) eines grauen Pulvers erhält. Zur weiteren Reinigung löst man eine Probe (1 g) in einem Aceton/Methanol-Gemisch, und fällt mit Petrolether wieder aus. Der Niederschlag wird im Wasserstrahl- und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Kernresonanzspektroskopische Messungen zeigen, daß das Produkt bereits geringe Mengen Olefin enthält. Das so gewonnene Rohprodukt wird nicht weiter gereinigt und charakterisiert.

Ausb. 13,8 g=99,4% Schmp. 87-89°C

4-[(Trimethylsilyl)methyl]-2H-thiet-1.1-dioxid (51)

12,82 g (50,9 mmol) des N-Oxids (50) werden in einem 250 ml Rundkolben in 100 ml absol. THF gelöst. Man rührt unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 18 h bei Raumtemperatur und erhitzt anschließend für 1 h unter Rückfluß. Man filtriert von einer leichten Trübung ab und engt die Lösung am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen und mit 20 ml 1N-Salzsäure ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Verdampfen des Ethers erhält man farblose Kristallblättchen, die durch Sublimation (50°C/16 Torr) weiter gereinigt werden können.

Ausb. 6,1 g=62% Schmp. 51,5-52°C

IR (KBr) : 3088 (C=CH), 2950 (CH,aliph.), 1610 (C=C), 1300 (SO_2), 1247 ($SiCH_3$), 1119 (SO_2), 840 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,17 (s;9H,$SiMe_3$), 1,83 (dt, $J_{AX}=J_{AM}=1,6$ Hz;2H,$SiCH_2$), 4,36 (dt, $J_{MX}=J_{AM}=1,6$ Hz;2H,SO_2CH_2), 6,45 (tt,$J_{AX}=J_{MX}=1,6$ Hz;1H,=CH)

$C_7H_{14}O_2SSi$ (190,33) Ber. C 44,17 H 7,40 S 16,84
Gef. C 44,23 H 7,41 S 16,70

1-(N,N-Dimethylamino)-2,3-dimethoxycarbonyl-5-(trimethylsilyl)1E,3Z-pentadien (53)

15,72 g (0,1 Mol) 1-(N,N-Dimethylamino)-3-(trimethylsilyl)propen(1) (35) werden in einem 100 ml Zweihalskolben, der mit Thermometer, Tropftrichter, Calciumchloridrohr und Magnetrührer versehen ist, in 50 ml absol. Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Mischung tropft man eine Lösung von 14,21 g (0,1 Mol) Acetylendicarbonsäuredimethylester in 30 ml absol. Methylenchlorid. Mit einem Eis/Kochsalzbad wird so gekühlt, daß eine Temperatur von 0-15°C eingehalten wird. Die Reaktionsmischung läßt man über Nacht im Kühlschrank stehen. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur fraktioniert man das zurückbleibende braune Öl. Die Reaktion läßt sich im Probenröhrchen des Kernresonanzspektrometers verfolgen.

Ausb. 12,15 g=41% Sdp. 124-127°C/0,04 Torr
n_D^{20}:1,5218

IR (Film) : 2950 (CH,aliph.), 1690 (C=O), 1605 (C=C), 1248 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -1,3 (q;$Si\underline{C}H_3$), 22,9 (t; $Si\underline{C}H_2$), 42,7 (q;$N\underline{C}H_3$), 50,6 u. 50,9 (2q;$2CO_2\underline{C}H_3$), 97,7 (s;$\underline{C}$=CN), 123,5 (s;C=$\underline{C}CO_2CH_3$), 146,5 (d;$CH_2\underline{C}H$=C), 148,7 (d;C=$\underline{C}$N), 168,1 (s;CH_2CH=$\underline{C}CO_2CH_3$), 170,2 (s;NCH=$C\underline{C}O_2$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,08 (s;9H,$SiMe_3$), 2,28 (d, J=9,5 Hz;2H,$Si\underline{C}H_2$), 2,95 (s; $NC\underline{H}_3$), 3,64 u. 3,69 (2s;6H, $CO_2C\underline{H}_3$), 6,10 (t,J=9,5 Hz; 2H,$CH_2C\underline{H}$=C), 7,4 (s;C=C$\underline{H}$N)

$C_{14}H_{25}O_4NSi$ (299,44) Ber. C 56,16 H 8,42 N 4,68
Gef. C 56,49 H 8,25 N 4,73

2-Dimethylamino-3-[(trimethylsilyl)methyl]cyclobutancarbonsäuremethylester (54)

6,02 g (0,07 Mol) Acrylsäuremethylester werden mit einer Spatelspitze Hydrochinon und 11 g (0,07 Mol) 1-(N,N-Dimethylamino)-3-(trimethylsilyl)propen(1) (35) in 20 ml absol. Acetonitril vermischt. In einem 100 ml Einhalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr refluxiert man die Lösung für 4 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer unterwirft man den Rückstand einer fraktionierten Vakuumdestillation, wobei man eine farblose Flüssigkeit erhält.

Ausb. 6,56 g=40% Sdp. 71-73°C/0,12 Torr

IR (Film) : 2950 (CH,aliph.), 1732 (C=O), 1250 u. 840 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -1,1 (q;$SiMe_3$), 24,2 (t; $Si\underline{C}H_2$), 27,2 (t;$\underline{C}H_2CHCO_2Me$), 34,0 (d;$SiCH_2\underline{C}H$), 39,5 (d; $\underline{C}HCO_2Me$), 41,9 (q;NMe_2), 51,3 (q;$CO_2\underline{C}H_3$), 73,6 (d;$\underline{C}HN$), 174,5 (s;$\underline{C}O_2Me$)

$C_{12}H_{25}NO_2Si$ (243,42) Ber. C 59,21 H 10,35 N 5,75
Gef. C 59,26 H 10,29 N 6,05

4-N-(Morpholino)-3-phenyl-5-[(trimethylsilyl)methyl]-1.2.3.-triazolin (56)

In einem 250 ml Zweihalsrundkolben, der mit einem Magnetrührer und einem Innenthermometer ausgestattet ist, vermischt man 19,94 g (0,1 Mol) 1-(N-Morpholino)-3-(trimethylsilyl)propen(1) (36) mit 11,91 g Phenylazid, wobei eine leichte Erwärmung auftritt. Das Gemisch wird über Nacht gerührt und erstarrt dabei zu einem elfenbeinfarbenen Festkörper, der nach Umkristallisieren aus Cyclohexan verfilzte Kristallnadeln bildet. Durch Aufarbeitung der Mutterlauge kann weiteres Produkt gewonnen werden.

Ausb. 15,43 g=48,4% Schmp. 85-86°C

IR (KBr) : 3026 (ArH), 2924 (CH,aliph.), 1597 (C=C,Ar), 1228 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,16 (s;9H,$SiMe_3$), 0,6-0,95 (m;2H,$SiC\underline{H}_2$), 2,37 (m;4H, $C\underline{H}_2NC\underline{H}_2$), 3,59 (m;4H,$C\underline{H}_2OC\underline{H}_2$), 4,3-4,55 (m;2H,$SiCH_2C\underline{H}$) u. C<u>H</u>-N-Morpholino), 6,95-7,55 (m;5H,C_6H_5)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -0,7 (q;3C,$SiMe_3$), 21,6 (t; 1C,$Si\underline{C}H_2$),46,6 (t;2C,$\underline{C}H_2N\underline{C}H_2$), 66,6 (t;2C,$\underline{C}H_2O\underline{C}H_2$), 73,0 u. 80,7 (2d;$SiCH_2\underline{C}CH$-N-Morpholino), 115,6 (d;2C,ortho-C), 122,5 (d;1C,para-C), 128,9 (d;2C,meta-C), 140,7 (s;1C, ipso-C 7

$C_{16}H_{26}N_4OSi$ (318,497) Ber. C 60,34 H 8,23 N 17,59
Gef. C 60,31 H 8,41 N 17,35

2-Methylchinoxalindioxid (<u>59a</u>)

Nach einer Vorschrift von M.J. Haddin und C.H.Issidores[143] werden in einem 100 ml Rundkolben, der eine auf 50°C temperierte Lösung von 6,81 g (0,05 Mol) Benzofuroxan in 25 ml Dioxan und 15 ml Methanol enthält, 7,87 g (0,05 Mol) 1-(N,N-Dimethylamino)-3-(trimethylsilyl)-propen(1) (<u>35</u>) unter Rühren mit einem Magnetrührer gelöst. Dabei entsteht fast spontan eine blutrote Farbe. Das Reaktionsgemenge erhitzt man 1/4 h unter Rückfluß und rührt noch weitere 10 min. nach Entfernung des Heiz-

bades. Das noch warme Gemisch befreit man am Rotationsverdampfer von den flüchtigen Komponenten. Die zurückbleibende braune Masse sublimiert man im Wasserstrahlvakuum (145-160°C/12 Torr) und erhält die gelben Blättchen des 2-Methylchinoxalindioxids (59a).

Ausb. 3,6 g=41% Schmp. 181°C

Lit.[142] Schmp. 181°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 2,64 (s;3H,-C<u>H</u>$_3$), 7,78-7,95 (m; 2H,2H-Ar), 8,33 (s;1H,C<u>H</u>=NO), 8,49-8,75 (m;2H,peri-H)

4-Dimethylamino-3.6-diphenyl-5-[(trimethylsilyl)methyl]-3.4-dihydropyridazin (60)

Man löst in einem Becherglas 1 g (4,27 mmol) 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin in 20 ml absol. Methylenchlorid und versetzt unter leichtem Schütteln mit 0,68 g (4,27 mmol) 1-(N,N-Dimethylamino)-3-(trimethylsilyl)-propen(1) (35) in 10 ml des gleichen Lösungsmittels. Nach der Zugabe des Enamins 35 entfärbt sich die anfänglich rote Lösung allmählich. Nach 20 min. wird die nunmehr gelbe Reaktionslösung am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeengt. Als Rückstand hinterbleiben 1,62 g nicht ganz trockenes Produkt. Eine Umkristallisation aus Cyclohexan (Kristalle werden mit Ligroin 40/60 gewaschen) ergibt nach Trocknung im Vakuum das analysenreine Produkt in Form eines gelben Kristallpulvers.

Schmp. 115°C

IR (KBr) : 3010 (ArH), 2950 (CH,aliph.), 2780 (NCH_3), 1580 (C=C,Ar), 1252 u. 845 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,03 (s;9H,$SiMe_3$), 0,58 (d, J=7,2 Hz;2H,$SiC\underline{H}_2$), 2,22 (s; 6H,NMe_2), 3,40 ("t",J_{AB}=7,2 Hz, J_{BM}=0 Hz;1H,$SiCH_2C\underline{H}$), 3,76 ("s",J_{BM}=0 Hz;1H,$C\underline{H}NMe_2$), 7,47 (m;6H,meta u. para-H), 8,09 (m;4H,ortho-H)

MS (70 eV); m/e : 363 (100%,M^+), 348 (11%, $M-CH_3$), 318 (9%,$H-HNMe_2$), 290 (6%,$M-SiCH_3$), 260 (99%,M-103), 73 (100%,$SiMe_3$)

$C_{22}H_{29}N_3Si$ (363,58) Ber. C 72,68 H 8,04 N 11,56
Gef. C 72,63 H 7,93 N 11,24

2-(N,N-Dimethylamino)-3-[(trimethylsilyl)methyl]-2.3-dihydropyran (62)

In einem 250 ml Zweihalsrundkolben, der mit einem Magnetrührfisch ausgestattet ist, läßt man zu 15,7 g 1-(N,N-Dimethylamino)-3-(trimethylsilyl)propen(1) (35), welches in 10 ml Dioxan gelöst ist, unter Rühren eine äquimolare Menge Acrolein (5,6 g) in der gleichen Menge absol. Dioxan zutropfen, wobei sich die Mischung gering-

fügig erwärmt. Man läßt 30 h bei Raumtemperatur stehen und fraktioniert das Reaktionsgemisch nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonne. Man erhält 62 als eine farblose Flüssigkeit.

Ausb. 17,5 g=82% Sdp. 86°C/4 Torr
Sdp. 57-58°C/0,6 Torr
n_D^{20}:1,4672

IR (Film) : 2950,2900 (CH,aliph.), 1655 (C=C), 1249,840 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,04 (s;9H,$SiMe_3$), 0,24 (dd; 1H,J=14,6 Hz,$C\underline{H}_A H_B SiMe_3$), 1,07 (dd,J_{AB}=14,6 Hz,J_{BX}=1,9 Hz, $CH_A\underline{H}_B SiMe_3$), 2,4-1,6 (m;3H, $Me_3SiCH_2C\underline{H}C\underline{H}_2$), 2,39 (s;6H, NMe_2), 4,12 (d,J=8,8 Hz;1H, $C\underline{H}NO$), 4,59 (b"t",J=5,5 Hz, $C{=}C\underline{H}CH_2$), 6,37 (bd,J=6,0 Hz, $OC\underline{H}{=}C$)

$C_{11}H_{23}NOSi$ (213,39) Ber. C 61,91 H 10,86 N 6,56
Gef. C 61,76 H 10,69 N 6,53

1-Ethoxy-3-(trimethylsilyl)propen(1) (65)
(Isomerengemisch cis u. trans)

In einem 100 ml-Kolben, der mit einer auf 80°C geheizten 30 cm Vigreux-Kolonne und einer Destillationsapparatur verbunden ist, erhitzt man ein Gemisch aus 60 g

(0,3 Mol) 1,1-Diethoxy-3-(trimethylsilyl)propan (23), 0,72 g (1,2 Gew.%) absol. Pyridin und 0,3 g (0,5 Gew.%) 85%ige Phosphorsäure. Dabei wird eine Badtemperatur von 180-200°C aufrecht erhalten. Die bei 143-145°C übergehende Flüssigkeit wird aufgefangen. Das Destillat schüttelt man dreimal mit stark verd. Natronlauge, verdünnt mit etwa dem gleichen Volumen Ether und trocknet über Kaliumcarbonat. Zweimalige Vakuumdestillation liefert das analysenreine Produkt.

Ausb. 30,5 g=65,6% ; Isomerengemisch cis: trans=86:14
Sdp. 73-76°C/51 Torr, n_D^{20}:1,4300

IR (Film) : 2960 (CH,aliph.), 1658 (C=C), 1248 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -2,1 (q;trans,$SiMe_3$), -1,8 (q; cis,$SiMe_3$), 14,2 (t;cis,$Me_3Si\underline{C}H_2$), 14,9 (q;trans,$OCH_2\underline{C}H_3$), 15,3 (q;cis,$OCH_2\underline{C}H_3$), 16,3 (t;trans, $Me_3Si\underline{C}H_2$), 64,6 (t;trans,$O\underline{C}H_2$), 67,0 (t;cis,$O\underline{C}H_2$), 100,3 (d; trans,$SiCH_2\underline{C}H=$), 102,5 (d;cis, $SiCH_2\underline{C}H=$), 143,0 (d;cis,$=\underline{C}HOEt$), 144,6 (d;trans,$=\underline{C}HOEt$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,00 (s;9H,$SiMe_3$), 1,22 (t,J= 8,0 Hz;3H,$C\underline{H}_3-CH_2-O$), 1,43 (dd, $J_{vic.}$=8,6 Hz,J_{Allyl}=1,3 Hz;2H, $SiC\underline{H}_2-CH$,trans), 3,74 (q,J=7 Hz; 2H,$O-C\underline{H}_2-CH_3$), 4,35 (dt,J_{MA}= 8,6 Hz,J_{MX}=6,2 Hz;1H,$Si-CH_2-C\underline{H}$,cis),

4,79 (dt, J_{MA}=8,3 Hz, J_{MX}=12,5 Hz; 1H, Si-CH_2-C<u>H</u>, trans), 5,91 (dt, J_{MX}=6,2 Hz, J_{AX}=1,3 Hz; 1H, EtO-C<u>H</u>, cis), 6,08 (dt, J_{MX}=12,5 Hz, J_{AX}= 1,3 Hz; 1H, EtO-C<u>H</u>, trans)

MS (70 eV); m/e : 158 (100%, M^+), 143 (28%, M-CH_3), 115 (95%, M-CH_3-C_2H_5), 85 (27%, M-$SiMe_3$), 73 (98%, $SiMe_3$)

$C_8H_{18}SiO$ (158,32) Ber. C 60,69 H 11,46
Gef. C 60,42 H 11,57

1.2.3.4.7.7-Hexachlor-5-ethoxy-6-[(trimethylsilyl)methyl]-bicyclo 2.2.1 hept-2-en (<u>70</u>)

In einem 100 ml Rundkolben vermischt man 20 g (126,33 Mol) 1-Ethoxy-3-(trimethylsilyl)prop-1-en (<u>65</u>) mit einer äquimolaren Menge (34,46 g) Hexachlorcyclopentadien. Der mit einem Trockenrohr versehene Kolben wird in einem Ölbad 26 h bei 95°C (Badtemperatur) gerührt. Das Reaktionsprodukt wird in 100 ml Ether aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (10 cm Länge, Ø = 10 cm, Korngröße = 0,063-0,2 mm) filtriert. Nach Abziehen der flüssigen Komponenten im Vakuum verbleibt ein kristallines Rohprodukt. Umkristallisation aus Methanol ergibt das analysenreine Produkt.

Ausb. 29 g=53,3% Schmp. 78°C

IR (KBr) : 2980,2940 (CH,aliph.), 1600 (C=C), 1249 u. 841 ($SiCH_3$), 730 cm^{-1} (CCl)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,01 (s;9H,$SiMe_3$), 0,64-0,75 (m;2H,$SiCH_2$), 1,18 (t, J= 7,5 Hz;3H,$CH_2\underline{CH_3}$), 3,02 (m; 1H,$SiCH_2\underline{CH}$), 3,57 (dq,J_{AB}= 8,7 Hz,$J_{vic.}$=7,0 Hz;1H, $O\text{-}\underline{CH_A}H_B\text{-}CH_3$), 4,10 (dq, J_{AB}=8,7 Hz,$J_{vic.}$=7,0 Hz;1H, $O\text{-}CH_A\text{-}\underline{CH_B}\text{-}CH_3$), 4,33 (d, J=7,8 Hz;1H,$\underline{CH}$-OEt)

MS (70 eV); m/e : 413 (4,3%,M-CH_3), 158 (36,5%, M-C_5Cl_6), 73 (100%,Me_3Si^+), 29 (87,9%,C_2H_5)

$C_{13}H_{18}Cl_6OSi$ (431,09) Ber. C 36,22 H 4,21
Gef. C 36,14 H 4,06

5-Hydroxy-2-N-morpholino-3-[(trimethylsilyl)methyl]-2.3-dihydrobenzo[b]furan (71)

In einem 500 ml Dreihalsrundkolben löst man 29,91 g (0,15 Mol) 1-(N-Morpholino)-3-(trimethylsilyl)-prop-1-en (36) in 100 ml absol. Methylenchlorid. Man tropft unter Kühlung mit einem Eisbad 13,51 g (0,125 Mol) p-Benzochinon in 150 ml absol. Methylenchlorid so zu, daß eine Innentemperatur von 5+2°C aufrecht erhalten wird. Während des Zutropfens wird die Reaktionslösung

mit einem Magnetrührer gerührt. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 20 min. bei Raumtemperatur und destilliert das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer ab. Reste des Enamins entfernt man auf einem Wasserbad im Ölpumpenvakuum. Der verbleibende Rückstand wird in wenig heißem Toluol gelöst und nach dessen Erkalten mit 200 ml Pentan langsam wieder ausgefällt. Der sich zunächst ölig abscheidende Niederschlag erstarrt über Nacht. Er wird auf einer Filternutsche abgesaugt und mit Pentan gewaschen. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum erhält man 21 g (55%) eines leicht braunen Kristallpulvers vom Schmelzpunkt: 97-99°C. Eine Probe (4 g) wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert, wobei 3,32 g Kristalle vom Schmp.: 98-99°C zurückgewonnen werden konnten.

Ein nochmaliges Umkristallisieren aus Methylcyclohexan ergibt die analysenreine Kristalle.

IR (KBr) : 3320 (OH), 2950,2890 (CH, aliph.), 1247 u. 840 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,06 (s;9H,$SiMe_3$), 0,82-1,04 (m;2H,$SiC\underline{H}_2$), 2,50-2,98 (m; 4H,$N\{CH_2\}_2$), 3,15-3,44 (m,J= 5,1 Hz;1H,$SiCH_2C\underline{H}$), 3,72 ("t"; 4H,$O\{CH_2\}_2$), 4,93 (d,J=5,1 Hz; 1H,$NC\underline{H}O$), 5,65-6,02 (s;1H, ArOH), 6,54-6,64 (m;3H,H_{Ar})

$C_{16}H_{25}NO_3Si$ (307,47) Ber. C 62,50 H 8,20 N 4,56
Gef. C 62,43 H 8,34 N 4,72

5-Hydroxy-3-methylbenzo[b]furan (73)

6,15 g (0,02 Mol) 5-Hydroxy-2-N-morpholino-3-[(trimethylsilyl)methyl]-2.3-dihydrobenzo[b]furan (71) werden mit 20 ml 15%iger Salzsäure 15 min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung ethert man mehrmals aus. Die vereinigten Etherextrakte wäscht man zunächst mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung und dann mit Wasser neutral. Man trocknet über Natriumsulfat und zieht den Ether am Rotationsverdampfer ab. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Digerieren mit wässerigem Ethanol im Kühlschrank. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel erhält man leicht bräunlich gefärbte Kristalle.

Ausb. 1,47 g=49,6% Schmp. 89-90°C

Lit.[155]; Schmp. 92°C

IR (KBr) : 3300-3205 (OH), 1600 (C=C), 1485 cm^{-1} (C=C,Ar)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 2,14 (d,J=1,3 Hz;3H,CH_3), 5,39 (s;1H,OH), 6,81 (dd,$J_{4,6}$=2,5 Hz, $J_{6,7}$=8,6 Hz;1H,C(OH)C<u>H</u>=CH), 6,93 (dd,$J_{4,6}$=2,5 Hz,$J_{4,7}$=0,7 Hz;1H, C(OH)=C<u>H</u>-C-C-CH_3), 7,30 (dd,$J_{4,7}$= 0,7 Hz,$J_{6,7}$=8,6 Hz;1H,C(7)-<u>H</u>), 7,37 (q,J=1,3 Hz;1H,C(2)-<u>H</u>)

4-[(Trimethylsilyl)methyl]trithion (75)

In einem mit Magnetrührer, Thermometer und Tropftrichter versehenen 100 ml-Dreihalskolben verteilt man 3,05 g (95 mmol) Schwefelpulver in 20 ml gereinigtem absol. DMF. Man gibt unter Rühren 22,84 g (0,3 Mol) Schwefelkohlenstoff in das Gemisch und tropft darauf unter weiterem Rühren 15,73 g (0,1 Mol) 1-(N,N-Dimethylamino)-3-(trimethylsilyl)prop-1-en (35) zu. Durch Kühlung mit einem Eisbad hält man dabei die Temperatur zwischen 5-10°C. Nach Zugabe des Enamins rührt man noch 2 h bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird dann in 200 ml Wasser eingerührt, wobei sich das Trithion als rotes Öl abscheidet. Man nimmt die organische Phase mit 50 ml Chloroform auf, trocknet über Natriumsulfat und fraktioniert über eine 30 cm Vigreux-Kolonne. Dabei erhält man 8,8 g eines tiefroten Öles mit einem Reinheitsgrad von ca. 97%. Eine Probe für die Analyse wird an einer Kieselgelsäule (Länge: 40 cm, Ø = 3 cm, Kieselgel 60,35-70 mesh ASTM der Fa. Merck) mit einem Essigester/Hexan-Gemisch (1:1) chromatographiert.

Ausb. 8,8 g=40,0% Sdp. 129-137°C/0,01 Torr

IR (Film) : 3030 (C=CH), 2940 u. 2880 (CH,aliph.), 1245 u. 840 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,07 (s;9H,$SiMe_3$), 2,29 (s; 2H,$SiCH_2$), 8,01 (s;1H,CHS)

MS (70 eV); m/e : 220 (64%, M^+), 205 (100%, M-CH_3), 73 (84%, Me_3Si)

$C_7H_{12}S_3Si$ (220,45) : Ber. C 38,14 H 5,49 Si 12,74
Gef. C 38,37 H 5,55 Si 13,01

3-Benzoyl-2-[(trimethylsilyl)methyl]propionaldehyd (76)

In einem 250 ml Einhalsrundkolben, der mit einem Rückflußkühler und Trockenrohr ausgestattet ist, löst man 23,9 g (0,12 Mol) Phenacylbromid in 50 ml absol. Acetonitril und fügt 22,3 g (0,12 Mol) 1-(N,N-Diethyl)-3-(trimethylsilyl)prop-1-en (37) hinzu. Unter ständigem Rühren (Magnetrührer) erhitzt man die Lösung in einem Ölbad für 40 min. unter Rückfluß. Die abgekühlte Lösung wird mit 90 ml Wasser versetzt und erneut für 2 h refluxiert. Die organische Phase trennt man nach Abkühlen des Reaktionsgemisches ab und ethert die wässerige Phase noch einmal aus. Die vereinigten organischen Extrakte trocknet man über Natriumsulfat und destilliert den nach Abziehen des Ethers verbleibenden Rückstand im Vakuum. Man erhält so ein Rohprodukt (22,46 g=75%) vom

Sdp. 125-132°C/0,03 Torr.

Das so erhaltene Produkt wird mit Ligroin (40/60) digeriert. Im Tiefkühlfach (-18°C) fallen 16 g Kristalle vom Schmp 29-30°C in Form leicht gelber Blättchen an. (Gaschromatographisch bestimmte Reinheit: 95%). Das Produkt wird erneut in Ligroin gelöst, wobei bei -18°C nunmehr die analysenreinen Kristalle ausfallen.

Ausb. 16 g=54% Schmp. 30-30,5°C

IR (KBr) : 3030 (CH,arom.), 2950 (CH, aliph.), 1725 (C=O), 1685 (C_6H_5-C=O), 1598 (C=C,arom.), 1252 u. 841 cm^{-1} ($SiMe_3$)

MS (70 eV); m/e : 248 (1%,M^+), 233 (44%,M-CH_3), 105 (92%,C_6H_5C=O), 77 (94%, C_6H_5), 73 (100%,$SiMe_3$)

$C_{14}H_{20}O_2Si$ (248,40) Ber. C 67,70 H 8,12
Gef. C 67,75 H 8,17

1,2-Diphenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyrrol (77)

Eine Mischung von 3-Benzoyl-2-[(trimethylsilyl)methyl]-propionaldehyd (76) (2,1 g=45 mmol), 0,79 g Anilin (8,45 mmol) und drei Tropfen Eisessig wird in einem 25 ml-Kölbchen geschüttelt, bis eine homogene Lösung entsteht. In einer exothermen Reaktion fällt das Produkt nach wenigen Minuten kristallin aus. Das Rohprodukt kristallisiert man aus Methanol um und erhält so Nadeln vom Schmp. 100-101°C. Eine Probe für die Analyse wird nochmals aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert.

Ausb. 2,45 g=95% Schmp. 101-102°C

IR (KBr) : 2950 (CH,aliph.), 1595 u. 1498 (C=C,arom.), 1245 ($SiMe_3$), 760 cm^{-1} (C_6H_5,monosubst.)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,07 (s;9H,$SiMe_3$), 1,91 (bd, J=0,7 Hz;2H,$SiCH_2$), 6,21 (bd, $J_{3,5}$=2,0 Hz;1H,3-H), 6,62 (dt, $J_{3,5}$=2,0 Hz,J_{Allyl}=0,7 Hz;1H, 5-H), 7,03-7,43 (m;10H,arom.H)

MS (70 eV); m/e : 305 (100%,M^+), 290 (19%, $M-CH_3$), 232 (78%,$M-Me_3Si$), 77 (12%,C_6H_5), 73 (34%,$SiMe_3$)

$C_{20}H_{23}NSi$ (305,496) Ber. C 78,63 H 7,59 N 4,58
Gef. C 78,81 H 7,73 N 4,48

3-[(Trimethylsilyl)methyl]indol (78)

Man löst in einem Argon-gespülten 200 ml Dreihalskolben 100 g über Calciumchlorid getrocknetes Cumol in 33,06 g (0,15 Mol) 3-(Trimethylsilyl)propionaldehydphenylhydrazon (32). Nach Zugabe von 30 g getrocknetem, gepulvertem Zinkchlorid wird der Kolben mit einem Calciumchloridrohr verschlossen und magnetisch gerührt. Es wird für eine Stunde refluxiert, darauf destilliert man das Cumol unter vermindertem Druck ab und löst den Rückstand in der notwendigen Menge 1N Salzsäure unter ständigem Sieden auf. Nachdem man 50 ml Ether zugegeben hat, trennt man die organische Phase im Scheidetrichter ab und trocknet über Natriumsulfat. Eine zweifache fraktionierte Vakuumdestillation liefert das Produkt 78 als ein an der Luft schnell bräunendes Öl, neben ca. 10% Skatol.

Ausb. 6,6 g=21% Sdp. 91-98°C/0,01 Torr

IR (Film) : 3410 (N-H), 3045 (C=C-H), 2945 (CH,aliph.), 1600 (C=C, arom.), 1235 u. 840 cm^{-1} ($SiCH_3$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0,00 (s;9H,$SiMe_3$), 2,10 (s;2H, $SiCH_2$), 6,74 (s,breit;1H, C<u>H</u>-NH), 7,04-7,35 (m;3H,$H_{arom.}$), 7,35-7,80 (m;2H,NH u. $H_{arom.}$)

$C_{12}H_{17}NSi$ (203,36) Ber. C 70,88 H 8,43 N 6,89
Gef. C 71,00 H 8,39 N 7,15

1-Formyl-5-[(trimethylsilyl)ethyl]-4-[(trimethylsilyl) methyl]-4.5.dihydropyrazol (<u>79</u>)

9 g (35 mmol) 3-(Trimethylsilyl)propionaldehydazin (<u>33</u>) und 3,23 g (70 mmol) über Kupfersulfat getrocknete Ameisensäure werden in einem Argon-gespülten und mit einem Magnetrührer ausgestatteten 25 ml Kölbchen zur Reaktion gebracht. Die bei der Zugabe der Ameisensäure beobachtete Temperaturerhöhung setzt man durch Kühlung mit einem Eisbad so herab, daß die Reaktionstemperatur 30°C nicht überschreitet. Das Gemisch rührt man 1 h bei Raumtemperatur und gibt darauf 4 ml einer konz. wässerigen Ammoniaklösung und 15 ml Wasser hinzu. Nach weiterer Zugabe von 30 ml Ether und kräftigem Rühren des Zweiphasensystems wird die organische Phase abgetrennt. Man schüttelt zweimal mit Ether nach und trocknet die organischen Extrakte über Magnesiumsulfat. Bei der sich

anschließenden Vakuumdestillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonne erhält man 79 als farbloses Öl.

Ausb. 6,1 g=61,3% (2 Isomere im Verhältnis 3:1)
Sdp. 104-107°C/0,14 Torr

IR (Film) : 2950 (CH,aliph.), 1675 (C=O-N), 1595 (C=N), 1250 ($SiMe_3$), 840 cm^{-1} ($SiMe_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) : Hauptisomer
-1,9 (q;$SiMe_3$), -0,8 (q; $SiMe_3$), 10,2 (t;$\underline{C}H_2SiMe_3$), 21,2 (t;$\underline{C}H_2SiMe_3$), 26,1 (t; $\underline{C}H_2CH_2SiMe_3$), 47,9 (d;C-4), 64,4 (d;C-5), 152,8 (d;C-3), 160,2 (d;CHO)
Nebenisomer
-1,9 (q;$SiMe_3$), -1,1 (q; $SiMe_3$), 12,0 (t;$\underline{C}H_2SiMe_3$), 12,1 (t;$\underline{C}H_2SiMe_3$), 21,4 (t; $\underline{C}H_2CH_2SiMe_3$), 45,7 (d;C-4), 59,8 (d;C-5), 154,0 (d;C-3), 160,4 (d;CHO)

MS (70 eV); m/e (beide Isomere) : 284 (2%,M^+), 269 (10%, M-CH_3), 255 (4%,M-CHO), 73 (100%,$SiMe_3$)

$C_{13}H_{28}N_2OSi_2$ (284,55) Ber. C 54,87 H 9,92 N 9,84
Gef. C 55,04 H 10,05 N 10,15

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, das relativ wenig erforschte Gebiet der Sila-Aldehyde zu bearbeiten. Dabei standen zunächst die Synthese und Reaktionen silylierter Acet- und Propionaldehyde im Vordergrund unseres Interesses.

So wurde erstmalig durch eine Oxidationsreaktion der 2-(Tri-n-propylsilyl)acetaldehyd (6) aus 2-(Tri-n-propylsilyl)ethanol (13) dargestellt und seine thermische Isomerisierung zum (Tri-n-propylsilyl)vinylether (16) untersucht (siehe S.14). Die anzuwendende Oxidationsmethode, die zum silylierten Acetaldehyd 6 führt, kann nicht beliebig gewählt werden, sondern ist an eine spezielle Oxidationsmethode (Oxidationsmittel-N-Chlorsuccinimid/Dimethylsulfid) (Gl.10 / siehe S.12) gebunden.

Bei Anwendung von Pyridiniumdichromat - eines Oxidationsmittels speziell für säureempfindliche Substanzen - zur Oxidation des Silylethanols 10, des 2-[(Di-n-butyl)methylsilyl]ethanols zum entsprechenden Aldehyd konnte nur das (Di-n-butyl)methyldisiloxan (12) isoliert werden.

Die zu den Oxidationsreaktionen verwendeten 2-Silylethanole 10 und 13 waren ebenfalls unbekannt und konnten nach einem neuartigem Verfahren (Gl.17 / siehe S.18) über die bislang unbekannten Trichlordisilane, dem 2-[(Tri-n-propylsilyl)ethyl]trichlorsilan (19) und dem 2-[(Di-n-butyl-methylsilyl)ethyl]trichlorsilan (20) gewonnen werden, während hier die Hydroborierung entsprechender Vinylsilane und andere Hydrometallierungsverfahren nicht

anwendbar waren.

Der silylierte Propionaldehyd (21), der 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd war zwar schon vor Beginn dieser Arbeit bekannt, wir konnten ihn aber in hoher Ausbeute durch Hydrosilylierung von Acroleinacetalen (Gl.18 / siehe S.24) und anschließender hydrolytischer Acetalspaltung (Gl.20 / siehe S.26) bequem zugänglich machen. Da dieser Aldehyd für uns für die weiteren Synthesen eine Ausgangssubstanz darstellte, wurde seine Synthese optimiert, wobei die Hydrolyse des 1,1-Diethoxy-3-(trimethylsilyl)propans (23) gegenüber der Hydrolyse des 1,1-Dimethoxy-3-(trimethylsilyl)propans (22) wegen der um den Faktor 7,5 mal höheren Hydrolysegeschwindigkeit die höchsten Ausbeuten ergibt. Als Nebenprodukt der Acetalhydrolyse von 23 konnte lediglich das 2,4,6-[Tris(2-trimethylsilyl)ethyl]-1,3,5-trioxan (25) isoliert werden.

Diese Acetalhydrosilylierung und auch hydrolytische Spaltung ist auch auf höhere Homologe Trialkylsilane übertragbar, wie am Beispiel der Acroleinacetalhydrosilylierung mit Tri-n-propylsilan zum 1,1-Diethoxy-3-(tri-n-propylsilyl)propans (24) gezeigt werden konnte. Auch diese hydrolytische Acetalspaltung verläuft hier analog zu den besprochenen Acetalhydrolysen (Gl.20).

Der 3-(Triphenylsilyl)propionaldehyd (27) ist nicht nach dem Syntheseschema der oben besprochenen 3-(Trialkylsilyl)propionaldehyde 21 und 26 zugänglich, da die Substanz Si-Aromaten-Bindungen enthält, die einer sauren Acetalhydrolyse nicht standhalten würden. Dieser Aldehyd 27 ist nur durch eine Oxidation des entsprechenden pri-

mären Alkohols, des 3-(Triphenylsilyl)propanol(1) (28) möglich. Als Oxidationsreagenz konnte mit Erfolg ein heterogener Silbercarbonatkontakt angewandt werden (siehe S.30).

Für die Ausgangssubstanz, das (Triphenylsilyl)propanol(1) (28) konnte die Hydroborierung von (Triphenylsilyl)-allylsilan als vereinfachte Synthesemethode gegenüber einer bereits bekannten Methode mit Vorteil eingeführt werden.

Aldehydderivate wurden ausschließlich vom 3-(Trimethylsilyl)propionaldehyd (21) hergestellt, der bei basischen Kondensationsreaktionen keine Si-C-Spaltungsreaktion erkennen ließ. Wir erhielten so das Oxim 31, das Azin 33 und das Phenylhydrazon 32 dieses Aldehydes 21. Das Oxim 31 konnte mittels Selendioxid zum 3-(Trimethylsilyl)propionitril (45) dehydratisiert werden (siehe S.50).

Auch die Enamine 35-37, das 1-(N,N-Dimethyl)-3-(trimethylsilyl)propen(1) (35), das 1-(N-Morpholino)-3-(trimethylsilyl)propen(1) (36) und das 1-(N,N-Diethyl)-3-(trimethylsilyl)propen(1) (37) waren als Aldehydderivate des Aldehydes 21 gut zugänglich (siehe S.36).

Unter sorgfältigen Bedingungen war der wegen des Silicium-ß-Effektes labile 2-Brom-3-(trimethylsilyl)propionaldehyd (38) darstellbar. Alle diese Aldehydderivate wurden zur Synthese von Heterocyclen eingesetzt. Dabei fanden wir wegen des ß-Effektes Analogien, aber auch Abweichungen zu den kohlenstoffanalogen Verbindungen. So wurde erstmals mittels einer nucleophilen Substitution ein zum Si-Atom ß-ständiges Bromatom durch ein nucleo-

philes Schwefelatom ausgetauscht. Solche nucleophilen Substitutionen in ß-Position zum Si-Atom galten bislang als undurchführbar. Diese nucleophile Substitution bildete den ersten Teilschritt einer Hantzschen Thiazolsynthese mit dem Bromaldehyd 38, die zum 2-Phenyl-5-[(trimethylsilyl)methyl]-1.3-thiazol (41) führte (siehe S.45). Über einen ß-Silylcarbanionenmechanismus verlief die Synthese des 5-Amino-1-phenyl-4-[(trimethylsilyl)-methyl]-1,2,3-triazols (44) aus dem Nitril 45 und führte ebenfalls zu dem Siliconeopentylheterocyclus 44. Aufgrund der besonderen elektronischen Struktur der Enamine 35-37 (äußerst starker Hyperkonjugationseffekt der Siliconeopentylgruppe) untersuchten wir in den folgenden Reaktionen die Regiospezifität dipolarer Additionen an diese Enamine. Dabei zeigte sich, daß der Hyperkonjugationseffekt nicht richtungsbestimmend für dipolare Additionen ist. Die dipolaren Additionen verliefen regiospezifisch, und zwar analog wie an entsprechend strukturierten Enaminen der klassischen organischen Chemie.

So wurde durch 1,2-dipolare Addition von Sulfen an die Enamine 35 und 36 regioselektiv das 3-N-Morpholino-2-[(trimethylsilyl)methyl]-thietan-1,1-dioxid (49) und das 3-N,N-Dimethylamino-2-[(trimethylsilyl)methyl]-thietan-1,1-dioxid (48) erhalten (siehe S.55).

Durch eine Cope-Eliminierung des N-Oxids 50 des N,N-Dimethylamino-thietan-1,1-dioxids (48) wurde nach unserem Wissen erstmalig ein Allylsilan, das 4-[(Trimethylsilyl)methyl]-2H-thiet-1,1-dioxid (51), durch eine Eliminierungsreaktion dargestellt. Überraschender-

weise zeigte die Siliconeopentylgruppe eine dirigierende Wirkung auf die Eliminierungsrichtung, so daß ausschließlich von zwei möglichen Olefinen nur das der Siliconeopentylgruppe benachbarte entstand (Verbindung 51 / siehe S.58). Bei dem Versuch, durch eine (2+2)-Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester an das Enamin 35 ein Siliconeopentylcyclobuten zu synthetisieren, fand eine spontane Ringöffnung des gebildeten Ringes statt, so daß nur ein siliconeopentylsubstituiertes Push-Pull-Dien, das 1-(N,N-Dimethylamino)-2,3-dimethoxycarbonyl-5-(trimethylsilyl)-penta-1E-3Z-dien (53), isoliert werden konnte. Eine E-Z-Isomerisierung dieses Diens konnte NMR-spektroskopisch verfolgt werden (siehe S.62).

In einer weiteren (2+2)-Addition des Enamins 35 an Acrylsäuremethylester konnte das Siliconeopentylcyclobutan 54, der 2-N,N-Dimethylamino-3-[(trimethylsilyl)-methyl]-cyclobutancarbonsäuremethylester, in einer nicht konzertierten Reaktion gewonnen werden (siehe S.69). Eine 1,3-dipolare Addition von Phenylazid an das Enamin 36 erbrachte mit bereits beschriebener Regioselektivität das 3-Phenyl-4-morpholino-5-[(trimethylsilyl)methyl]-1,2,3-triazolin (55) (siehe S.73).

Das siliconeopentylsubstituierte Enamin 35, das N,N-Dimethylamino-3-(trimethylsilyl)propen(1) ist als besonders elektronenreiches Enamin zu Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf befähigt. Mit dem Heterodien Benzofuroxan war zwar eine solche Diels-Alder-Reaktion beobachtbar, aber es konnte nur das entsilylierte Produkt 59a, das 2-Methylchinoxalin-1,4-dioxid isoliert

werden, weil vermutlich durch eine basische Si-C-Bindungsspaltung die Entsilylierung eintrat (genauer Reaktionsmechanismus wurde nicht bewiesen / siehe S.79). Indessen verlief eine Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf mit dem Heterodien 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin in erwarteter Weise zum 4-N,N-Dimethylamino-3,6-diphenyl-5-[(trimethylsilyl)methyl]-3,4-dihydropyridazin ohne Entsilylierung (siehe S.81), wie auch eine Reaktion desselben Enamins 35 in einer Diels-Alder-Reaktion mit Acrolein zum 2-N,N-Dimethylamino-3-[(trimethylsilyl)-methyl]-2,3-dihydropyran (62). Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf mit dem elektronenarmen Dien Hexachlorcyclopentadien (64) sind mit den von uns synthetisierten Enaminen 35-37 nicht möglich, hingegen jedoch mit dem von der Elektronenstruktur ähnlichen Siliconeopentylenolether (65), dem 1-Ethoxy-3-(trimethylsilyl)propen(1), der erstmalig von uns aus dem Acetal 23 durch eine Eliminierungsreaktion dargestellt werden konnte. Dieser Enolether reagiert mit Hexachlorcyclopentadien zum 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-5-ethoxy-6-[(trimethylsilyl)methyl]-bicyclo 2,2,1 hepten(2) (70) (siehe S.92).

Der besonders ausgeprägte induktive und hyperkonjugative Effekt der Siliconeopentylgruppe, der die Elektronendichte am Nachbar-C-Atom stark erhöht, gestattete gezielte elektrophile Angriffe am C-2-Atom der Enamine 35-37. So konnte in einer Michael-Reaktion von p-Benzochinon mit dem Enamin 36 das 2-N-Morpholino-5-hydroxy-3-[(trimethylsilyl)methyl]-2,3-dihydrobenzo[b]furan (71) erhalten werden; eine sauer katalysierte Eliminierung der

Amino-Funktion zum Benzofuran, welches gleichzeitig ein cyclisches Allylsilan darstellen sollte (Verbindung 72), verlief allerdings unter Entsilylierung zum 3-Methyl-5-hydroxy-benzo[b]furan (73) (siehe S.98). Ein Mechanismus, der die spezifischen Fragmentierungseigenschaften von Allylsilanen berücksichtigt, wird diskutiert (Gl.50). Vermutlich über einen elektrophilen Angriff des Schwefelkohlenstoffmoleküls an das Enamin 35 verlief die Synthese eines weiteren Siliconeopentylheterocyclus, des 4-[(Trimethylsilyl)methyl]-trithions (75). Eine elektrophile Substitution mit Phenacylbromid an das Enamin 35 (siehe S.105) erbrachte die für die Synthese fünfgliedriger Heteroaromaten geeignete silylierte 1,4-Dicarbonylverbindung, das 3-Benzoyl-2-[(trimethylsilyl)methyl]propionaldehyd (76), der in einer klassischen Knorrschen Pyrrolsynthese das 1,2-Diphenyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyrrol (77) in guten Ausbeuten zugänglich machte.

Durch pericyclische Reaktionen silylierter Ausgangsverbindungen waren zwei weitere Siliconeopentylheterocyclen zugänglich. In einer Hetero-Cope-Reaktion (Klassische Fischersche Indolsynthese) erhielten wir neben wenig entsilyliertem Produkt aus dem 3-(Trimethylsilyl)-propionaldehydphenylhydrazon (32) das 3-[(Trimethylsilyl)-methyl]indol (78) (siehe S.108) und aus dem 3-(Trimethylsilyl)propionaldehydazin (33) das 1-Formyl-5-[(trimethylsilyl)ethyl]-4-[(trimethylsilyl)methyl]-4,5-dihydropyrazol (siehe S.110).

LITERATURVERZEICHNIS

1) W.C.Groutas und D.Felker, Synthesis 1980, 861

2) E.W.Colvin, Chem.Soc.Rev.7, 15 (1978)

3) T.H.Chan und I.Fleming, Syntheses 1979, 761

4) L.Birkofer und O.Stuhl, Topics in Current Chemistry 88, 35 (1980)

5) L.Birkofer, A.Ritter und H.Uhlenbrauck, Chem.Ber.96, 3280 (1963)

6) H.Neumann, J.Org.Chem.38, 2254 (1973)

7) D.R.M.Walton und F.Waugh, J.Organomet.Chem.37, 41 (1972)

8) P.Bourgeois und R.Calas, J.Organomet.Chem.22, 89 (1970)

9) D.R.M.Walton und M.J.Webb, J.Organomet.Chem.37, 41 (1972)

10) R.K.Boekman und D.M.Blum, J.Organomet.Chem.39, 3307 (1974)

11) R.F.Cunico und E.M.Dexheimer, J.Amer.Chem.Soc.94, 2868 (1972)

12) P.Casara und B.W.Metcalf, Tetrahedron Lett.1978, 1581

13) K.Utimoto, M.Tanaka, M.Kitai und H.Nozaki, Tetrahedron Lett.1978, 2301

14) G.Stork und E.Colvin, J.Amer.Chem.Soc.93, 2080 (1971)

15) P.F.Hudrlik, J.P.Arcoleo, R.H.Schwartz, R.N.Misra, R.J.Rona, Tetrahedron Lett.1977, 591

16) R.K.Boekman und K.J.Buza, Tetrahedron Lett.1974, 3365

17) I.Fleming und I.Peterson, Synthesis 1979, 445

18) T.Morita, Y.Okamoto und H.Sakurai, Tetrahedron Lett.21, 835 (1980)

19) E.Frainnet, R.Collongues und J.Thery, Bull.Soc. Chim.Fr. 1959, 1441

20) I.Fleming und A.Percival, J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1978, 178

21) I.Fleming und A.Percival, J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1976, 681

22) M.J.Carter und I.Fleming, J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1976, 679

23) I.Ojama, M.Kumagai und Y.Miyaza, Tetrahedron Lett.1977, 1385

24) A.Hosomi, H.Sakurai und M.Kumada, Tetrahedron Lett.1968, 2469

25) A.J.Ashe, J.Amer.Chem.Soc.95, 818 (1973)

26) Y.Itoh, T.Yogo und Y.Ishii, Chem.Lett.1977, 103

27) B.-W.Au-Yeung und I.Fleming, J.Chem.Soc.Chem. Commun. 1977, 81

28) B.-W.Au-Yeung und I.Fleming, J.Chem.Soc.Chem. Commun. 1977, 79

29) J.K.Rasmussen, S.M.Heilmann, Synthesis 1978, 219

30) P.G.Gassmann und J.J.Talley, Tetrahedron Lett.22, 3773 (1978)

31) O.A.Kruglaya, B.A.Gostevskii und I.D.Kalikhman, Zh.Obshch.Khim.49, 354 (1979); engl.Ausgabe: 308 (1979)

32) M.E.Jung und M.A.Lyster, J.Amer.Chem.Soc.99, 968 (1977)

33) T.-L.Ho und G.A.Olah, Angew.Chem.88, 847 (1976)

34) T.-L.Ho und G.A.Olah, Synthesis 1977, 417

35) G.A.Olah, S.C.Narang, B.G.B.Gupta und R.Malhotra, J.Org.Chem.44, 1247 (1979)

36) M.E.Jung und M.A.Lyster, J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1978, 315

37) L.Birkofer und W.Kaiser, Liebigs Ann.Chem. 1975, 266

38) H.Vorbrüggen und K.Krohkievicz, Synthesis 1979, 34

39) H.Vorbrüggen und K.Krohkievicz, Synthesis 1979, 35

40) E.P.Kyba, A.M.John, Tetrahedron Lett.1977, 2737

41) D.A.Evans, L.K.Truesdale, K.G.Grimm, S.L.Nesbitt, J.Amer.Chem.Soc.99, 5009 (1977)

42) C.Ferri, Reaktionen der organischen Synthese, G.Thieme, Stuttgart, 1978

43) J.J.Eisch und J.T.Trainor, J.Org.Chem.28, 2870 (1963)

44) P.F.Hudrlik und A.K.Kulkarni, J.Amer.Chem.Soc.103, 6251 (1981)

45) J.Dunogues, A.Ekouya, N.Duffaut und R.Calas, J.Organomet.Chem.66, C36-C38 (1974)

46) C.A.Burkhard und D.T.Hurd, J.Org.Chem.17, 1107 (1952)

47) G.V.Golodnikov und A.A.Khalutina, Zh.Obshch.Khim. 32, 2302 (1962)

48) J.P.Picard, A.Ekouya, J.Dunogues, N.Duffaut und R.Calas, J.Organomet.Chem.93, 51 (1975)

49) G.S.Zaitsega, A.I.Chernyavskii, Yu.I.Baukov und I.F.Lutsenko, Zh.Obshch.Khim.46, 843 (1976)

50) A.G.Brook, D.M.MacRae und W.W.Limburg, J.Amer.Chem. Soc.89, 5493 (1967)

51) C.R.Hauser und C.R.Hance, J.Amer.Chem.Soc.74, 5091 (1952)

52) P.F.Hudrlik und D.Peterson, Tetrahedron Lett.1972, 1785-1787

53) P.F.Hudrlik und D.Peterson, Tetrahedron Lett.1974, 1133-1136

54) P.F.Hudrlik und D.Peterson, J.Amer.Chem.Soc.97, 1464 (1975)

55) R.A.Ruden und B.L.Gaffney, Synth.Commun. 5, 15 (1975)

56) K.Utimoto, M.Obayashi und H.Nozaki, J.Org.Chem.41, 2940 (1976)

57) M.Obayashi, K.Utimoto und H.Nozaki, Tetrahedron Lett.1977, 1807

58) O.V.Litvinova, Yu.I.Baukov und I.F.Lutsenko, Dokl. Akad.Nauk.SSSR, 173, 578 (1967)

59) A.G.Brook, Acc.Chem.Res.7, 77 (1974)

60) A.G.Brook, D.M.MacRae und A.R.Bassindale, J.Organomet. Chem.86, 185 (1975)

61) G.L.Larson und Y.v.Fernandez, J.Organomet.Chem.86, 193 (1975)

62) Yu.I.Baukov und I.F.Lutsenko, Organomet.Chem.Rev. A, 6, 355-445 (1970)

63) J.R.Gold, L.H.Sommer und F.C.Whitmore, J.Amer.Chem. Soc.70, 2874 (1948)

64) L.H.Sommer, J.R.Gold, G.M.Goldberg und N.S.Marans, J.Amer.Chem.Soc.71, 1509 (1949)

65) O.Bayer in Methoden der organischen Chemie, 4.Aufl. Bd.VII/1, Thieme, Stuttgart 1954

66) E.J.Corey und G.Schmidt, Tetrahedron Lett.1979, 399

67) E.J.Corey und C.U.Kim, J.Amer.Chem.Soc.94, 7586 (1972)

68) P.Wieland, H.Kaufmann, Die Woodward-Hoffmann-Regeln Einführung und Handhabung, Birkhäuser, Basel 1972

69) H.Pohl und M.Eckle, Angew.Chem.81, 394 (1969)

70) E.L.Niedzielski, J.Amer.Chem.Soc.62, 3519 (1940)

71) A.W.P.Jarvie, Organomet.Chem.Rev.A, 6, 153 (1970)

72) D.Seyferth, J.Amer.Chem.Soc.81, 1844 (1959)

73) M.Kumada, N.Imaki und K.Yamamoto, J.Organomet.Chem. 6, 490 (1966)

74) D.Seyferth und N.Kahlen, Z.Naturforsch. 14b, 137 (1959)

75) K.Tamao, T.Kakui und M.Kumada, J.Amer.Chem.Soc.100, 2268 (1978)

76) E.Lukevics, Z.V.Belyakova, M.G.Pomerantseva und M.G.Voronkov, J.Organomet.Chem., Library 5, Organom. Chem.Rev., 1

77) V.D.Sheludiyakov, V.I.Zhun', S.D.Vlasenko, V.N.Bochkarev, T.F.Slyusarenko, A.V.Kisin, V.M.Nosova, G.N. Turckel'taub und E.A.Chernyshev, Zh.Obshch.Khim.51, 2022-2029 (1981)

78) M.E.Jung und M.A.Lyster, J.Org.Chem.42, 3761 (1977)

79) R.Schwarz und W.Kuchen, Angew.Chem.67, 347 (1955)

80) H.Meerwein in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd.VI/3, S.272, Thieme, Stuttgart 1965

81) V.Bazant, V.Chvalovsky und J.Rathousky in Organosilicon Compounds, Bd.I, S.225, Academic Press, New York und London 1965

82) A.Mckillop und D.W.Young, Synthesis 1979, 401

83) D.Wittenberg, D.Aoki und H.Gilman, J.Amer.Chem. Soc.80, 5933 (1958)

84) W.E.Evison und F.S.Kipping, J.Chem.Soc.1931, 2774

85) R.A.Benkeser, D.I.Hoke und R.A.Hickner, J.Amer.Chem. Soc.80, 5294 (1958)

86) V.Bazant, V.Chvalovsky und J.Rathousky in Organosilicon Compounds, Bd.I, S.229 f, Academic Press, New York und London 1965

87) L.H.Sommer, E.Dorfman, G.M.Goldberg und F.C.Whitmore, J.Amer.Chem.Soc.68, 488 (1946)

88) V.Bazant, V.Chvalovsky und J.Rathousky in Organosilicon Compounds, Bd.I, S.214, Academic Press, New York und London 1965

89) C.Mannich und H.Davidsen, Ber.Deut.Chem.Ges.69, 2106 (1936)

90) R.Comi, R.W.Frank, M.Reitano und S.M.Weinreb, Tetrahedron Lett.33, 3107 (1973)

91) J.Sauer und H.Prahl, Chem.Ber.102, 1917 (1969)

92) I.M.T.Davidson, C.Eaborn und M.N.Lilly, J.Chem. Soc.1964, 2624

93) I.M.T.Davidson und C.J.Metcalfe, J.Chem.Soc.1964, 2630

94) I.M.T.Davidson und M.R.Jones, J.Chem.Soc.1965, 5481

95) I.M.T.Davidson, M.R.Jones und C.Pett, J.Chem.Soc. (B)1967, 937

96) R.N.Haszeldine, P.J.Robinson und R.F.Simmons, J.Chem. Soc.1964, 1890

97) L.A.Yanovskaya und A.P.Terent'ev, ref.Chem.Abstr.47, 9258 (1953)

98) J.D.Billimoria und N.F.Maclagan, J.Chem.Soc.1954, 3259

99) A.Schweig, Angew.Chem.84, 167 (1972)

100) W.Hanstein, H.J.Berwin und T.G.Traylor, J.Amer. Chem.Soc.92, 7476 (1970)

101) L.H.Sommer, J.R.Gold, G.M.Goldberg und N.S.Marans, J.Amer.Chem.Soc.71, 1509 (1949)

102) C.Eaborn, J.Chem.Soc.1956, 4858

103) C.Eaborn und S.H.Parker, J.Chem.Soc.1954, 939

104) T.G.Traylor, W.Hanstein, H.J.Berwin, N.A.Clinton und R.S.Brown, J.Amer.Chem.Soc.93, 5715 (1971)

105) W.Hanstein, H.J.Berwin und T.G.Traylor, J.Amer. Chem.Soc.92, 829 (1970)

106) M.A.Cooke, C.Eaborn und D.R.M.Walton, J.Organomet. Chem.24, 301 (1970)

107) A.J.Bourne und A.W.P.Jarvie, J.Organomet.Chem.24, 335 (1970)

108) M.Poite und J.Metzger, Bull.Soc.Chim.France, 1962, 2078

109) J.Metzger in The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd.34/1, S.209, J.Wiley, New York 1979

110) R.G.Pearson, J.Amer.Chem.85, 3533 (1963)

111) R.G.Pearson, J.Chem.Educ.45, 581, 643 (1968)

112) Tse-Lok Ho, Chem.Rev.75, 1 (1975)

113) G.Klopman, J.Amer.Chem.Soc.90, 223 (1968)

114) V.F.Mironov und N.A.Pogononkina, Izvest.Akad.Nauk SSSR, Otdel.Khim.Nauk 1959, 85

115) D.Seyferth, K.R.Wursthorn und R.E.Mammarella, J.Org.Chem.42, 3104 (1977)

116) Dissertation J.Kittler, S.6, Düsseldorf 1982

117) C.Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworth, London 1960

118) G.Sosnovsky und J.A.Krogh, Synthesis 1978, 703

119) O.Dimroth, Liebigs Ann.Chem.364, 183 (1909)

120) E.Lieber, T.S.Chao und C.N.Ramachandra Rao, J.Org. Chem.22, 654 (1957)

121) C.G.Pitt, J.Organomet.Chem.61, 49 (1973)

122) C.A.Coulson, Die Chemische Bindung, S.341, S.Hirzel, Stuttgart 1969

123) R.Faure, A.Assaf, E.-J.Vincent und J.P.Aune, J.Chim.Phys., Phys.Chim.Biol.75, 727 (1978)

124) M.Begtrup, Acta Chem.Scand.27, 3101 (1973)

125) G.Opitz und H.Adolph, Angew.Chem.74, 77 (1962)

126) H.Freytag in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd.XI/2, S.193-195, Thieme, Stuttgart 1958

127) D.J.Cram, M.R.V.Sahyun und G.R.Knox, J.Amer.Chem. Soc.84, 1734 (1962)

128) D.J.Cram und M.R.V.Sahyun, J.Amer.Chem.Soc.85, 1263 (1963)

129) G.Fronza, A.Gamba und R.Mondelli, J.Mag.Res.12, 231 (1973)

130) K.C.Brannock, R.D.Burpitt, V.W.Goodlett und J.G. Thweatt, J.Org.Chem.28, 1464 (1963)

131) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem.81, 798 (1969)

132) D.H.Williams und I.Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, S. 88 , Thieme, Stuttgart 1975

133) U.Vögeli und W.v.Philipsborn, Org.Magn.Reson.7, 617 (1975)

134) D.Seebach in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd.IV/4, S.136 f, Thieme, Stuttgart 1971

135) C.Lafitte, R.Wylde und G.Mavel, Org.Magn.Reson.12, 77 (1979)

136) R.Fusco, G.Bianchetti und D.Pocar, Gazz.chim.ital. 91, 849 (1961)

137) R.Fusco, G.Bianchetti und D.Pocar, Gazz.chim.ital. 91, 933 (1961)

138) R.Fusco, G.Bianchetti und D.Pocar, Gazz.chim.ital. 92, 1040 (1962)

139) C.Eaborn und S.H.Parker, J.Chem.Soc.1954, 939

140) R.Huisgen und G.Szeimies, Chem.Ber.98, 1153 (1965)

141) R.Faure, J.Llinares, E.J.Vincent und J.Elguero, Org.Magn.Reson.12, 579 (1979)

142) K.Ley und F.Seng, Synthesis 1975, 415

143) M.J.Haddadin und C.H.Issidorides, Tetrahedron Lett.36, 3253 (1965)

144) C.Eaborn und S.H.Parker, J.Chem.Soc.1955, 126

145) H.Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, S.66 f, Thieme, Stuttgart 1972

146) J.Sauer, A.Mielert, D.Lang und D.Peter, Chem.Ber. 98, 1435 (1965)

147) H.Prahl und J.Sauer, Dissertation, München 1968

148) G.Opitz und J.Löschmann, Angew.Chem.72, 523 (1960)

149) J.M.Bobitt, D.W.Spiggle und S.Mahboob, Tetrahedron Lett.1962, 321

150) L.M.Jackman und S.Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S.189 und 296, Pergamon Press, 1969

151) Organikum, 14.Aufl., S.261, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975

152) L.H.Sommer, Stereochemistry, Mechanism and Silicon, S.15, McGraw-Hill, New York 1965

153) E.Taskinen, Acta Chem.Scand. B34, 203 (1980)

154) K.C.Williamson, J.Amer.Chem.Soc.85, 516 (1963)

155) G.Domschke, J.Prakt.Chem.32, 144 (1966)

156) G.Binsch, R.Huisgen und H.König, Chem.Ber.97, 2893 (1964)

157) S.Blechert, Nach.Chem.Techn.Lab.28 (11), 801 (1980)

158) R.Mayer, P.Wittig, J.Fabian und R.Heitmüller, Chem. Ber.97, 654 (1964)

159) G.Stork, A.Brizzolara, H.Landesman, J.Szuskovicz und R.Terrell, J.Amer.Chem.Soc.85, 207 (1963)

160) E.Elkik, Bull.Soc.Chim.Fr.1960, 972

161) K.C.Brannock und R.D.Burpitt, J.Org.Chem.26, 3576 (1961)

162) G.Opitz und H.Mildenberger, Liebigs Ann.Chem.649, 26 (1961)

163) G.Opitz und H.Mildenberger, Liebigs Ann.Chem.620, 115 (1961)

164) T.J.Curphey und J.Chao-Yu Hung, Chem.Commun.1967, 510

165) M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S.165, Thieme, Stuttgart 1979

166) R.Nagel und H.W.Post, J.Org.Chem.17, 1379 (1952)

167) O.W.Steward und O.R.Pierce, J.Amer.Chem.Soc.83, 1916 (1961)

168) H.O.L.Fischer und E.Baer, Helv.Chim.Acta 18, 516 (1935)

169) N.B.Chapman, K.Clarke und H.Hughes, J.Chem.Soc. 1965, 1424

170) L.A.Cohen, J.W.Daly, H.Kny und B.Witkop, J.Amer. Chem.Soc.82, 2184 (1960)

171) A.N.Kost und I.I.Grandberg, Zh.Obshch.Khim.26, 2319 (1956)

172) G.A.Shvekhgeimer und A.P.Kryuchkova, Zh.Obshch. Khim.36, 1852 (1966)

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. L. Birkofer

ausgeführt.

Ihm, meinem sehr verehrten Lehrer, möchte ich an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen, weiterführenden Diskussionen, seine Betreuung und die großzügige Unterstützung herzlich danken.

Ferner gilt mein Dank meinen Kollegen Herrn Dr. Alois Steigel für die Aufnahme und Besprechung der Kernresonanzspektren und Herrn Dr. Fritz Becker für die Diskussion von Nomenklaturfragen.

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606